



HAL
open science

Microstructure et propriétés électriques des couches minces de PZT par procédé sol-gel

S. P. Faure, J. Hector, P. Gaucher, J. Ganne

► **To cite this version:**

S. P. Faure, J. Hector, P. Gaucher, J. Ganne. Microstructure et propriétés électriques des couches minces de PZT par procédé sol-gel. *Journal de Physique III*, 1994, 4 (10), pp.1929-1937. 10.1051/jp3:1994248 . jpa-00249233

HAL Id: jpa-00249233

<https://hal.science/jpa-00249233v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

68.55 — 77.55 — 77.88

Microstructure et propriétés électriques des couches minces de PZT par procédé sol-gel

S. P. Faure, J. Hector, P. Gaucher et J. P. Ganne

THOMSON-CSF, Laboratoire Central de Recherches, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex, France

(Reçu le 5 novembre 1993, révisé les 25 avril 1994 et 20 mai 1994, accepté le 15 juin 1994)

Résumé. — Le dépôt de titano-zirconate de plomb (PZT) par centrifugation sur des substrats de silicium recouverts de platine est réalisé par un procédé du type « sol-gel ». La microstructure des couches obtenues dépend des paramètres suivants : préparation de l'électrode de base et durée du traitement thermique de densification. La nucléation de la phase pérovskite se fait sous la forme de « rosettes ». On décrit l'influence de la couche d'accrochage du platine (sous-couche de titane) et de la morphologie de l'électrode de base sur la taille de grains finale. La méthode du recuit rapide, associée à un prétraitement de l'électrode de base, permet à la fois d'éviter la formation de phase pyrochlore et de former des grains fins et homogènes. Les caractérisations électriques des couches sont faites sous titanium as a contact layer between the platinum and the silicon have been investigated. Different thermal treatments have been investigated : the Rapid Thermal Annealing (RTA) method avoids pyrochlore phase formation and leads to small grain sizes. Electrical measurements have been done using top electrodes (platinum) obtained by microlithography. The influence of the parameters described on the hysteresis loop and resistivity is shown.

Abstract. — Sol-gel method has been used for PZT thin films deposition onto platinumized silicon substrates. PZT thin films microstructure depends on the platinum electrode preparation and the thermal treatment duration. PZT is nucleated under a crystalline form generally described as « rosette ». The influence of the platinum electrode morphology on the final grain size and the effect of the titanium as a contact layer between the platinum and the silicon have been investigated. Different thermal treatments have been investigated : the Rapid Thermal Annealing (RTA) method avoids pyrochlore phase formation and leads to small grain sizes. Electrical measurements have been done using top electrodes (platinum) obtained by microlithography. The influence of the parameters described on the hysteresis loop and resistivity is shown.

1. Introduction.

Les couches minces de PZT ou $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sont l'objet de nombreuses études, en particulier les procédés utilisant des solutions préparées par procédé sol-gel ou des méthodes dérivées (MOD : Metallo-Organic-Decomposition) [1]. Les précurseurs du PZT en solutions sont généralement des carboxylates pour le plomb et des alcoxydes pour le zirconium et le titane. Le dépôt est effectué par centrifugation (spin-coating) sur des substrats métallisés afin de pouvoir réaliser les caractérisations électriques. Les auteurs du présent article ont montré [2]

que le zirconium et le titane ont des réactivités chimiques différentes lorsqu'ils sont sous forme d'alcoxydes. Ceci a une influence directe sur la cristallisation de la phase pérovskite en couche mince. La pureté de la phase est conditionnée par le rapport Ti/Zr des solutions employées. Pour les forts taux de zirconium, on observe la formation vers 500 °C d'une seconde phase du type pyrochlore. Elle disparaît vers 700 °C. La nucléation de la phase pure dépend aussi de la structure sous-jacente.

L'influence de l'électrode de base, en particulier son recuit avant dépôt, sur la cristallisation de la couche de PZT lors du traitement thermique de densification est un point important qui a des conséquences directes sur les valeurs des mesures électriques obtenues [3]. En particulier, des phénomènes de nucléation et de diffusion interviennent entre la couche de platine (électrode) et la couche de PZT. Ils dépendent de la nature même du traitement thermique (recuit conventionnel ou rapide) [4] et de la nature de la sous-couche de titane employée comme couche d'accrochage (platine sur silicium). De plus, pour limiter les problèmes de diffusion vers le silicium, il est nécessaire de réaliser une couche barrière en silice entre l'électrode et le substrat.

Les mesures électriques sont principalement orientées vers la détermination du caractère ferroélectrique des couches de PZT obtenues. On réalise des mesures plus spécifiques (fatigue, rétention) liées à l'utilisation des couches minces de PZT comme mémoire non volatile [5].

2. Méthodes expérimentales.

Par intégration des couches de PZT, on obtient la structure MIM (Métal Isolant Métal) schématisée figure 1. Une couche de silice de 0,5 μm sur le silicium est obtenue par traitement thermique (1 100 °C) sous oxygène. On dépose par pulvérisation cathodique une couche de titane d'épaisseur entre 5 et 20 nm, puis une couche de platine de 100 nm. Le titane sert de couche d'accrochage pour le platine. Certains dépôts sont recuits à 680 °C pendant 1 h sous oxygène.

Une solution de $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, 0,5 M en plomb, de viscosité 18 cstokes, est déposée sur des substrats platine/silicium à 4 000 tr/min pendant 20 s. Le procédé de synthèse du précurseur est original et a été breveté [6]. Il consiste à réaliser une résine par réaction entre un précurseur sol gel classique [2] (solution d'alcoxydes stabilisée par de l'acétylacétone ou acac) et de l'héxaméthylène tétramine ou HMTA en solution dans l'acide acétique. Le HMTA réagit avec l'acac à 110 °C pour former une résine organique qui encapsure l'oligomère minéral ayant perdu son acac. Le précurseur ainsi formé est très stable, et combine les avantages du sol-gel classique et de bonnes propriétés rhéologiques. Après le dépôt par centrifugation, un séchage à 350 °C dans un four à passage est effectué pendant 7 mn. On augmente l'épaisseur de la couche

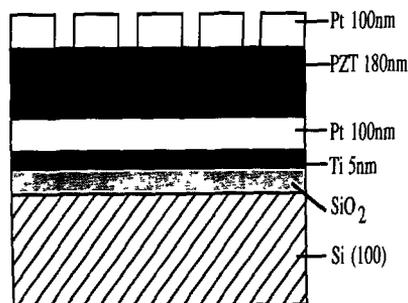


Fig. 1. — Schéma des couches minces de PZT réalisées sur substrats de silicium métallisés.

[Schema of the PZT thin films on platinized silicon substrates.]

par dépôts successifs. La densification est ensuite réalisée à 700 °C pendant 2 mn sous oxygène (recuit rapide : montée à la température de traitement en 10 s). Un seul dépôt suffit à obtenir une épaisseur finale de PZT de 130 nm (mesure effectuée à l'aide d'un talystep).

Les électrodes supérieures sont réalisées par pulvérisation cathodique de platine à travers un masque en résine (microlithographie). Les tailles d'électrodes varient de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ à $1\,000 \times 1\,000 \mu\text{m}^2$.

Les caractérisations électriques sont effectuées par des mesures sous pointes à l'aide d'un micromanipulateur. Les mesures de cycles d'hystérésis ferroélectriques sont réalisées à l'aide d'un montage du type Sawyer-Tower. Les signaux d'entrée sur les couches mesurées sont issus d'un générateur HP8165A. Les cycles sont relevés par un oscilloscope NICOLET 12 bits interfacé sur un Macintosh II CX. Le traitement est fait à l'aide du logiciel LABVIEW (National Instrument).

3. Observations microscopiques.

On observe la formation d'ilôts de TiO_2 à la surface de la couche de platine après recuit de celle-ci à 680 °C, 1 h sous oxygène (Fig. 2). Il est connu que le PZT cristallise sous forme de rosettes à partir d'une phase vitreuse [7]. La structure d'une rosette peut être schématisée (Fig. 3) par un germe central de PbTiO_3 (cristallisant à plus basse température que le PZT) servant à la nucléation de la phase PZT. La croissance des rosettes se fait à partir de ces centres de nucléation. La formation de ces centres est facilitée par les ilôts de TiO_2 comme le montre le tableau I. En effet la taille des grains diminue quand le nombre d'ilôts augmente car le nombre de germes initiaux est plus grand. Dans la formation de la couche de PZT, il y a compétition entre nucléation et croissance des grains. La croissance se fait au détriment de la nucléation lors du recuit des couches dans le cas de l'utilisation de four de frittage classique (Fig. 4).

Pour favoriser la formation du PZT à grains fins, il est nécessaire de favoriser la nucléation des rosettes par rapport à leur croissance. Pour cela on effectue un traitement thermique sous

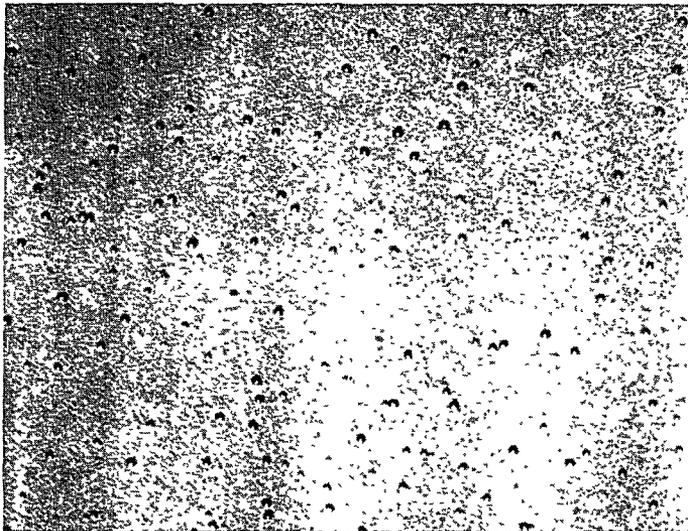


Fig. 2. — Microscopie optique ($\times 1\,000$) d'une couche de platine déposée sur titane/silicium après traitement thermique sous oxygène.

[Optical microscopy ($\times 1\,000$) of a platinum film deposited on Ti/Si after a thermal treatment under oxygen.]

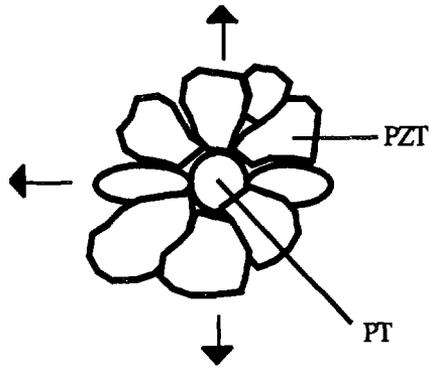


Fig. 3. — Modèle de formation d'une rosette de PZT nucléée par du PbTiO_3 formé sur un îlot de TiO_2 .

[Mechanism of PZT rosette formation nucleated by a PbTiO_3 germ around a TiO_2 hillock.]

Tableau I. — Influence de la sous-couche de titane sur le nombre d'îlots de TiO_2 et sur la taille des grains de la couche de PZT finale pour différentes durées de frittage rapide (RTA).

[Influence of the Ti_1 underlayer on the number of TiO_2 hillocks and on the grain size of the final PZT layer for different RTA soak times.]

Épaisseur de Ti (Å)	Nombre d'îlots ($\times 10^{-3}$) par μm^2	Taille de grains (μm)		
		RTA 1'	RTA 2'	RTA 5'
50	0,18	1-4	2-8	2-5
100	0,64	0,5-3	0,5-3	1-5
150	0,72	0,5-3	0,5-3	1-3
200	1,10	< 0,1	0,1-1	1

oxygène de l'électrode de base seule pour préformer les îlots de TiO_2 . La couche de PZT déposée ensuite est cristallisée et densifiée par recuit rapide à 700°C (Fig. 5). La seconde phase pyrochlore cristallisant entre 500°C et 600°C , le recuit rapide a également l'avantage d'éviter sa formation.

On schématise sur la figure 6 le modèle de croissance latérale de la phase ferroélectrique. La diminution de la phase vitreuse est fonction du nombre de dépôts : les rosettes de PZT « consomment » la phase vitreuse au cours de leur croissance. Par des dépôts successifs, on augmente la surface de contact entre les rosettes et la seconde phase, on favorise donc la cristallisation. Le recuit rapide permet ainsi d'avoir une phase totalement cristallisée d'épaisseur 300 nm , dont la rugosité est due aux germes de TiO_2 initiaux (Fig. 7). Par contre, lorsque le nombre de dépôts augmente, la rugosité de la couche croît du fait de la croissance des cristaux perpendiculairement à la surface.

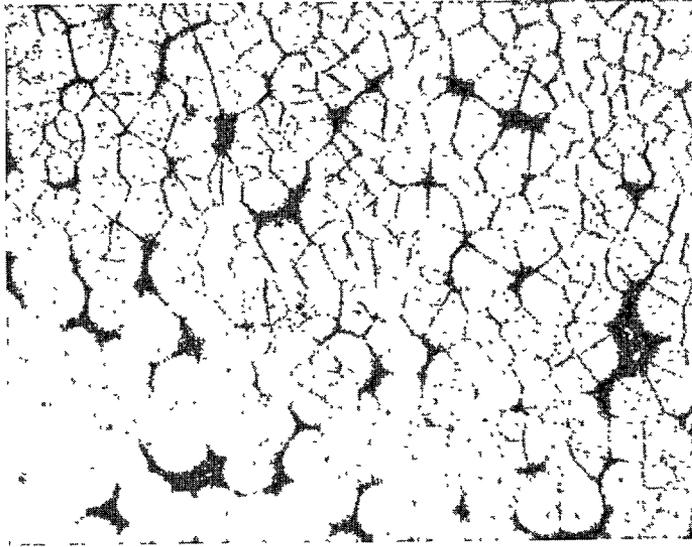


Fig. 4. — Microscopie optique ($\times 1\ 000$) de rosettes de PZT obtenues par recuit classique.
[Optical microscopy ($\times 1\ 000$) of PZT rosettes obtained by conventional annealing.]

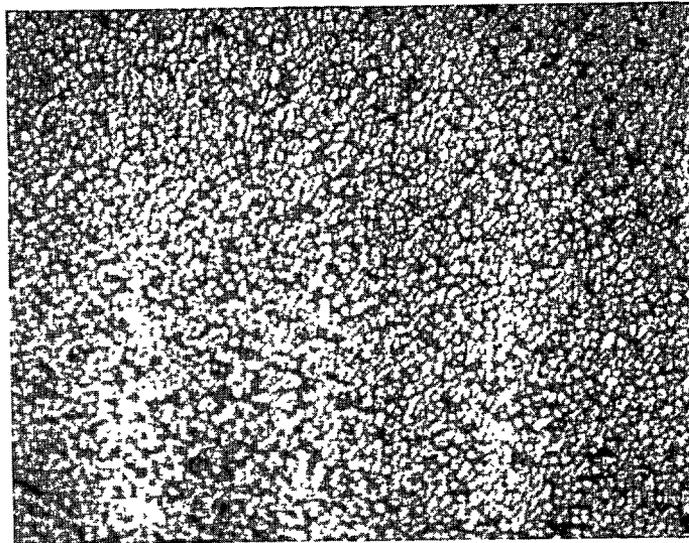


Fig. 5. — Microscopie optique ($\times 1\ 000$) de grains de PZT obtenus par recuit rapide.
[Optical microscopy ($\times 1\ 000$) of PZT grains obtained by Rapid Thermal Annealing.]

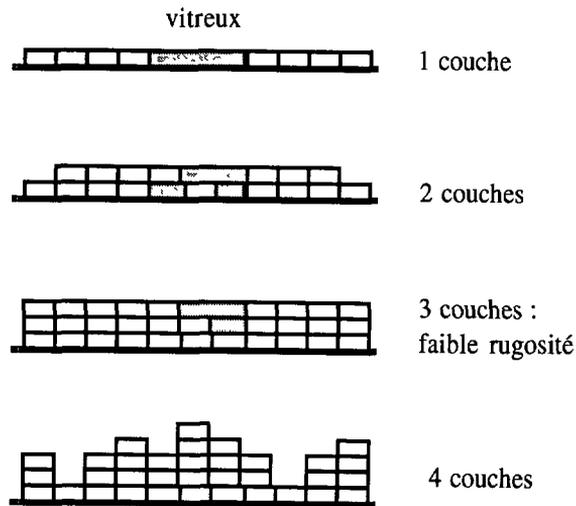


Fig. 6. — Modèle de formation de la phase pérovskite en couche mince en fonction du nombre de dépôts.
[Mechanism of the perovskite phase formation as a function of the deposition number.]

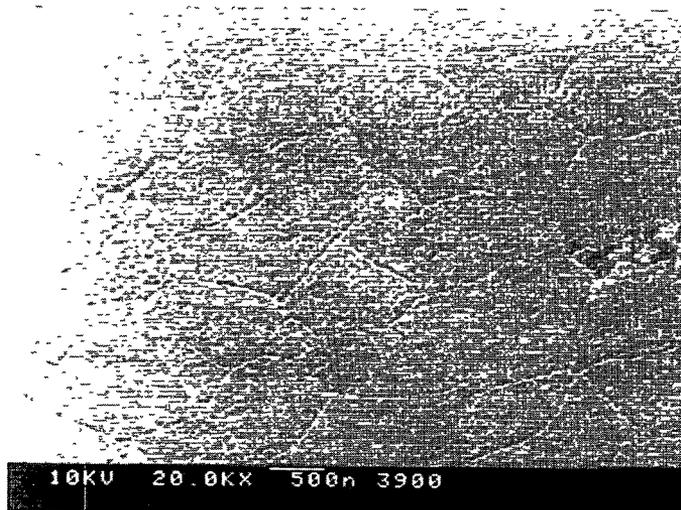


Fig. 7. — Microscopie électronique à balayage ($\times 20\,000$) de grains de PZT montrant l'influence des îlots de TiO_2 sur la rugosité.

[Scanning electron microscopy ($\times 20\,000$) of PZT grains showing the influence of the TiO_2 hillocks on roughness.]

4. Mesures électriques.

On réalise des mesures de cycles d'hystérésis à 50 Hz. La taille des électrodes est de $100 \mu\text{m}^2$. La figure 8 représente le cycle polarisation en fonction de la tension $P(V)$ obtenu pour une couche d'épaisseur 130 nm, avec électrode inférieure recuite. Sous 10 V, la polarisation rémanente positive est de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la tension coercitive est de 2,5 V.

On s'intéresse à l'effet du recuit d'électrode inférieure sur les mesures électriques. On réalise un dépôt de PZT sur une électrode recuite ($680^\circ\text{C}-1 \text{ h}-\text{O}_2$) et non recuite. Les mesures $P(V)$ sont effectuées avec des tensions appliquées maximales croissantes. La figure 9 représente la variation de la polarisation rémanente positive et négative en fonction de la tension maximale appliquée. On remarque la dissymétrie des courbes et la faible saturation pour l'électrode non recuite. Mais surtout on remarque les faibles valeurs de polarisation rémanente pour des tensions inférieures à 3 V.

La figure 10 représente la variation des champs coercitifs positifs et négatifs en fonction du champ appliqué pour les deux types d'électrode. On constate le même effet que celui observé sur les polarisations rémanentes : l'hystérésis apparaît pour des champs plus faibles avec l'électrode recuite.

La formation d'ilôts de TiO_2 par le recuit de l'électrode de base, à l'interface PZT/platine permet d'éviter la formation d'une couche mal-cristallisée à l'interface (faible valeur de constante diélectrique). Les mesures électriques révèlent ici la présence d'une barrière non ferroélectrique aux faibles valeurs des tensions appliquées [3]. Après recuit de l'électrode de base, la dissymétrie disparaît, les variations des valeurs des polarisations rémanentes et des champs coercitifs sont plus importantes aux faibles champs et on observe une saturation du matériau à partir de 5 V.

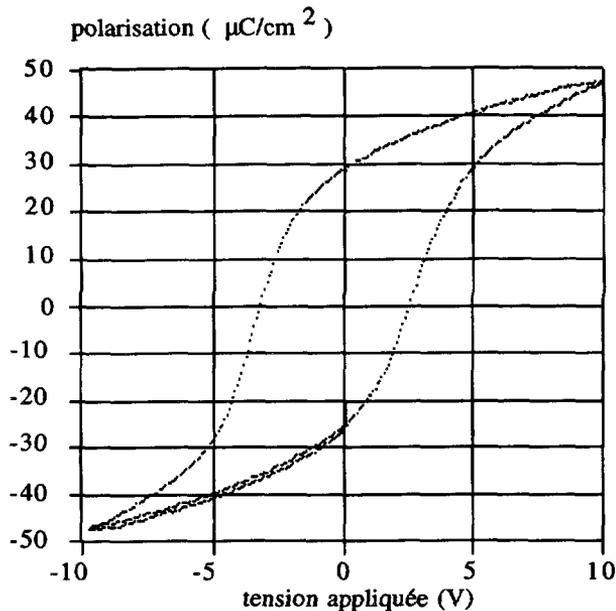


Fig. 8. — Cycle d'hystérésis ferroélectrique $P(V)$ réalisé sur une couche mince, d'épaisseur 130 nm, de composition $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ sur 10 V à 50 Hz.

[Ferroelectric hysteresis loop $P(V)$ of a thin film (130 nm thick) of $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ under 10 V at 50 Hz.]

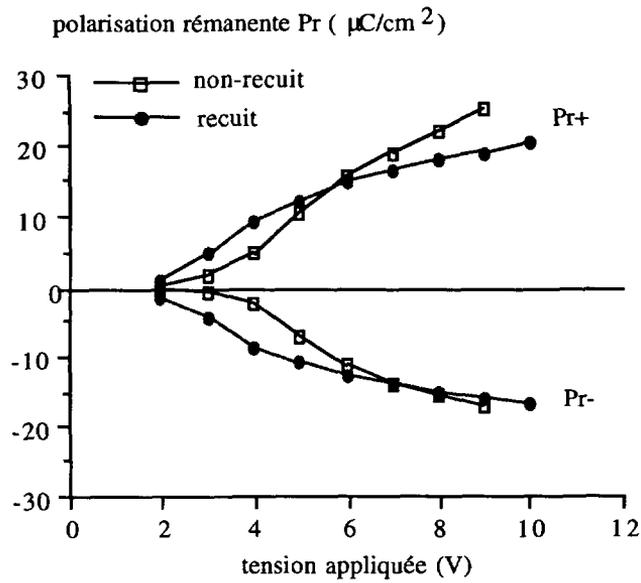


Fig. 9. — Variation de la polarisation rémanente P_r en fonction de la tension appliquée et du recuit d'électrode pour une couche de $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, d'épaisseur 130 nm.

[Remanent polarization P_r as a function of applied voltage and of bottom electrode annealing for a thin film (130 nm thick) of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.]

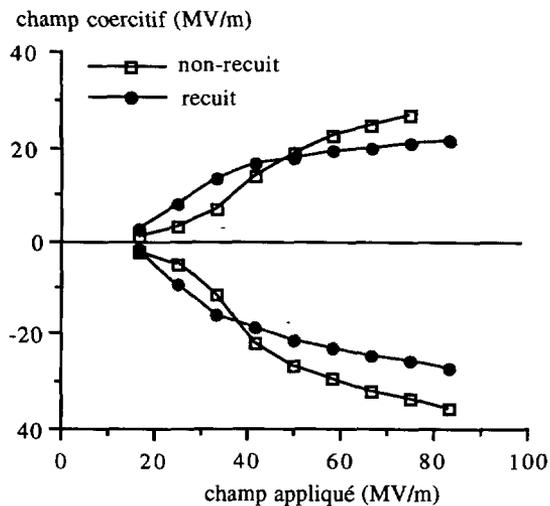


Fig. 10. — Variation du champ coercitif en fonction du champ appliqué et du recuit d'électrode pour une couche de $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, d'épaisseur 130 nm.

[Coercive field E_c as a function of applied voltage and of bottom electrode annealing for a thin film (130 nm thick) of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.]

5. Conclusion.

La microstructure des couches minces de PZT réalisées ici est fonction :

- de la structure de l'électrode de base en platine ;
- du traitement thermique subit par la couche lors de la densification.

Il est nécessaire de générer des îlots de TiO_2 sur le platine par traitement thermique. Ils servent à la fois de points d'ancrage pour la couche de céramique et à nucléer la phase pérovskite.

Le traitement thermique employé ici (recuit rapide) permet d'éviter la formation de seconde phase pyrochlore et d'obtenir une céramique dense. A partir des observations réalisées sur l'influence de la structure de l'électrode de base et la morphologie des couches minces obtenues, on décrit un modèle de croissance latérale à partir de germes de PbTiO_3 formés sur des îlots de TiO_2 . Ceci permet d'expliquer les tailles de grains observées (fonction du nombre d'îlots). Ces îlots permettent également d'améliorer le caractère ferroélectrique des couches minces par une meilleure qualité de l'interface métal-céramique. La saturation du cycle d'hystérésis dès 5 V est obtenue seulement avec un traitement thermique de l'électrode de base.

Bibliographie

- [1] Lakeman C. D. E. et Payne D. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 3091-96.
- [2] Faure S. P., Barboux P., Gaucher P. et Livage J., *J. Mater. Chem.* **2** (1992) 713-17.
- [3] Gaucher P., Hector J. et Ganne J. P., *J. Phys. III France* **3** (1993) 1617-23.
- [4] Tuttle B. A., Schwartz R. W., Doughty D. H. et Voigt J. A., *Ferroelectric Thin Films*, Material Society Research Symposium Proceedings **200** (1990) 159-165.
- [5] Abt N., *Ferroelectric Thin Films*, Material Society Research Symposium Proceedings **200** (1990) 303-12.
- [6] Brevet Thomson-CSF n° 89-15174.
- [7] Carim A. H., Tuttle B. A., Doughty D. H. and Martinez S. L., *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1455-58.