

La 掺杂对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜铁电性能的影响*

郭冬云^{1,2)†} 王耘波²⁾ 于 军²⁾ 高俊雄²⁾ 李美亚¹⁾

1) 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) 华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2005 年 11 月 28 日收到, 2006 年 2 月 16 日收到修改稿)

利用 Sol-Gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 研究了 La 掺杂对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的晶体结构、铁电性能和疲劳特性的影响, 发现 La 掺杂没有改变 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的基本晶体结构, 并且提高了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的剩余极化值和抗疲劳性能, 对 La 掺杂改善 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜性能的机理进行了讨论.

关键词: 铁电性能, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, sol-gel 法, La 掺杂

PACC: 8140, 7780, 7780F

1. 前 言

铁电存储器是一种在断电时不会丢失存储信息的非易失存储器, 具有高速、高密度、低功耗和抗辐射等优点, 显示出良好的应用前景和极大的发展潜力^[1,2]. 钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 简称为 BTO) 是具有层状钙钛矿结构的铁电材料^[3-5], 该晶体有两个自发极化方向, 在 a 轴方向剩余极化强度约为 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, c 轴方向约为 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 由于 BTO 薄膜生长过程中, 容易 c 轴取向, 因此 BTO 薄膜的剩余极化强度也非常小 ($4-8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 而且还存在疲劳问题. 近年来研究表明, 通过对 BTO 进行 La 掺杂得到 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (简称为 BLT) 铁电材料, 具有较大的剩余极化强度和优良的抗疲劳特性^[6,7], 这表明 BLT 铁电薄膜具有应用于铁电存储器的潜力, 也说明了 La 掺杂对 BTO 铁电薄膜的性能影响很大.

本文主要报道利用 Sol-Gel 工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 BTO 和 BLT 薄膜, 对其晶体结构、铁电性能和疲劳特性进行了测量, 研究了 La 掺杂取代对 BTO 薄膜的影响.

2. 实 验

以硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) 和钛

酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为原料, 以乙二醇甲醚和乙酰丙酮为溶剂制备出 BTO 和 BLT 前驱体, 其中铋过量 10% 以补偿热处理过程中铋的挥发损失. 采用旋转涂膜法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 BTO 和 BLT 薄膜, 匀胶机转速为 4000 rpm, 匀胶时间 30 s. 将制备的湿膜放入 350℃ 的炉内烘干 15 min, 使有机溶剂挥发和有机物分解, 得到无定形态薄膜, 重复上述涂膜和烘干过程, 得到所需厚度的薄膜. 本实验中制备的薄膜厚度为 240 nm. 薄膜样品的退火处理条件: 在氧气气氛中, 从室温以 10℃/min 的升温速率升至设定的退火处理温度 (550—750℃), 保温 30 min, 随炉冷却至室温.

利用 Rigaku 公司的 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪对制备的 BTO 和 BLT 薄膜进行晶相分析, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 (波长 λ 为 0.154 nm) 利用磁控溅射方法制备 Pt 上电极, 电极面积为 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2$, 得到 Pt/BTO/Pt 和 Pt/BLT/Pt 结构. 制备电极后的样品在 500℃ 的氧气气氛中退火 10 min. 利用 RT66A 铁电测试仪来测量它们的铁电性能和疲劳特性, 其所有性能测试均在室温下完成.

3. 结果与讨论

对不同温度 (550—750℃) 退火的 BTO 和 BLT 薄膜进行的 X 射线衍射分析结果如图 1 和 2. 比较

* 湖北省自然科学基金 (批准号 2003ABA061, 2004ABA082) 资助的课题.

† E-mail: guody@public.wh.hb.cn

图 1 和 2 可以看出 :BLT 薄膜的 XRD 图谱与 BTO 薄膜的非常相似 ,这表明 BLT 薄膜和 BTO 薄膜的晶体结构非常接近 ,少量的 La 掺杂取代并没有改变 BTO 的基本晶体结构 .在 550℃退火的薄膜 ,其钙钛矿结构的衍射峰开始出现 ,随着退火温度的升高 ,钙钛矿结构成核和长大 ,衍射峰越来越尖锐 ,强度也越来越大 ,同时随着退火温度的升高 ,BTO 薄膜各衍射峰相对强度发生变化 (004) (006)和(008)峰强度明显增强 ,而与其他晶面对应的衍射峰却相对减弱 ,说明随退火温度升高 ,BTO 薄膜趋向于 c 轴取向生长 ;而对于 BLT 薄膜来说 ,衍射峰(117)和(026)的强度一直比较大 ,说明 BLT 薄膜是随机取向生长 ;制备的 BTO 和 BLT 薄膜都没有其他杂相峰存在 .

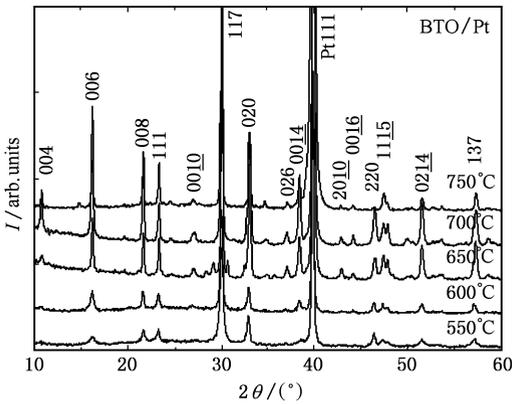


图 1 不同温度退火的 BTO 薄膜的 XRD 图谱

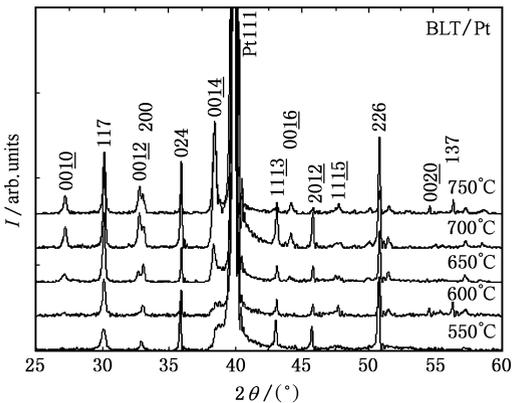


图 2 不同温度退火的 BLT 薄膜的 XRD 图谱

对 Pt/BTO/Pt 和 Pt/BLT/Pt 结构进行了电滞回线测量 ,测试电压为 -6V—6V ,测试结果如图 3 和 4 .结合表 1 和 2 可以看出 :BTO 和 BLT 薄膜的电滞回线饱和特性和矩形都比较好 .在退火温度较低时 ,BTO 薄膜的剩余极化值 $2P_r$ 较小而矫顽电压 $2V_c$ 较

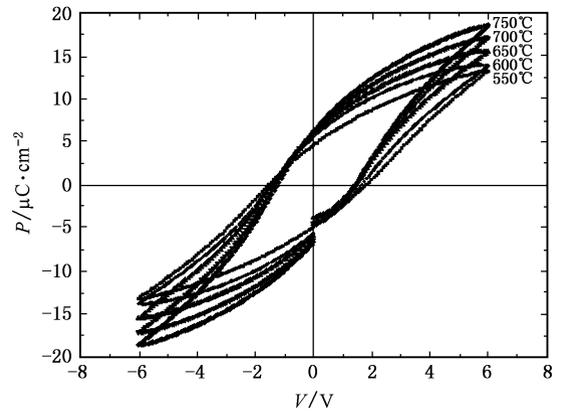


图 3 不同温度退火的 BTO 薄膜的电滞回线(测试电压 6V)

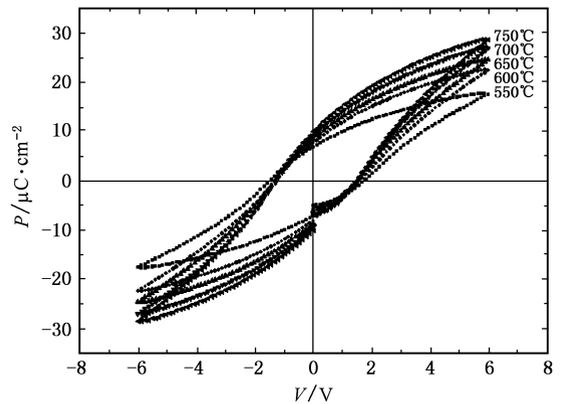


图 4 不同温度退火的 BLT 薄膜的电滞回线(测试电压 6V)

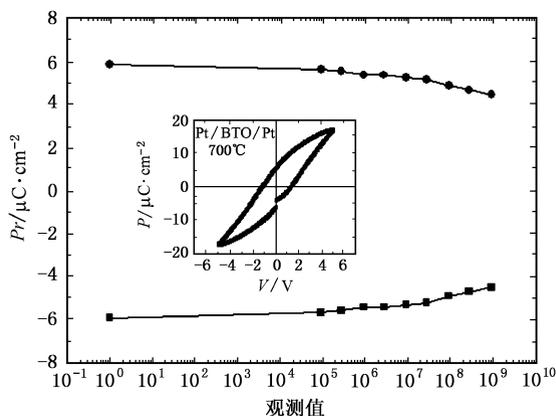
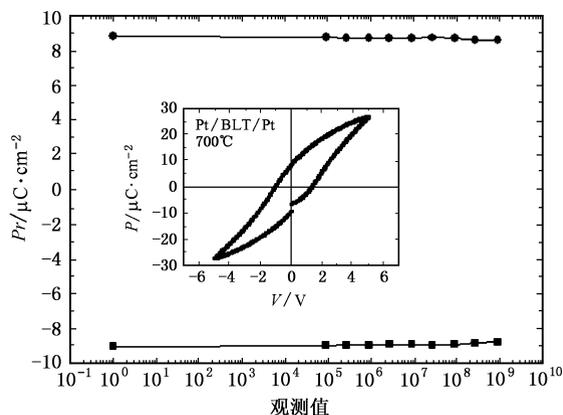
大 ,随着退火温度的升高 ,其 $2P_r$ 增大而 $2V_c$ 减小 ;在退火温度达到 750 °C 时 , $2P_r$ 达到最大值 $12.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2V_c$ 达到最小值 2.7 V .BLT 薄膜的电滞回线的变化趋势和 BTO 薄膜的很类似 ,只是其 $2P_r$ 值都大于 BTO 薄膜的值 .在退火温度达到 750℃时 ,BLT 薄膜的 $2P_r$ 达到最大值 $20.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2V_c$ 达到最小值 2.7 V .选择 700℃退火的 BTO 和 BLT 铁电薄膜进行了疲劳特性测试 ,测试参数为信号电压 5 V、频率 100 kHz 和脉冲宽度 $8.6 \mu\text{s}$,测试结果如图 5 和 6 .从图中可以看出 :在经过 1×10^9 次极化反转后 ,BTO 铁电薄膜样品剩余极化值下降了 24% ,而 BLT 铁电薄膜样品表现出良好的抗疲劳特性 ,其剩余极化值几乎没有下降 .

表 1 不同温度退火的 BTO 薄膜的 $2P_r$ 和 $2V_c$ (测试电压 6V)

退火温度(℃)	550	600	650	700	750
$2P_r/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	9.5	11.2	11.9	12.5	12.9
$2V_c/\text{V}$	3.4	3.1	2.9	2.8	2.7

表 2 不同温度退火的 BLT 薄膜的 $2Pr$ 和 $2Vc$ (测试电压 $\leq 6\text{V}$)

退火温度 ($^{\circ}\text{C}$)	550	600	650	700	750
$2Pr/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	14.0	15.8	17.2	18.6	20.0
$2Vc/\text{V}$	3.2	3.0	2.9	2.8	2.7

图 5 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 BTO 铁电薄膜的疲劳曲线 (测试电压 5V)图 6 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 BLT 铁电薄膜的疲劳曲线 (测试电压 5V)

通过对 Pt/BTO/Pt 和 Pt/BLT/Pt 结构的电滞回线和疲劳性能的测试,发现 La 掺杂可以大大地提高 BTO 薄膜的剩余极化值和抗疲劳特性.一般认为对于 Bi 系层状钙钛矿结构铁电薄膜来说,其类钙钛矿层中 O^{2-} 离子的化学稳定性是影响疲劳特性的一个重要因素. La^{3+} 离子部分取代 BTO 薄膜的类钙钛矿层 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) $^{2-}$ 易挥发的 Bi^{3+} 离子,得到 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜,由于 La^{3+} 离子可以增强类钙钛矿层中 O^{2-} 离子的稳定性,减少在类钙钛矿层的 V_{O} 缺陷浓度,提高了其抗疲劳特性^[6]. 同时在 La^{3+} 离子取代 BTO 薄膜的 ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) $^{2-}$ 的 Bi^{3+} 离子后,由于 La^{3+} 离子与 O^{2-} 离子 2p 的轨道杂化较弱,这就间接影响 Ti^{4+} 离子 3d 轨道和 O^{2-} 离子 2p 轨道的杂化,使得离子间的短程斥力增强, TiO_6 八面体的对称性会增加,极化沿 c 轴方向的偏转增大,导致 a 轴方向的极化减小, c 轴方向的极化增加,从而可以提高 BTO 薄膜的剩余极化值^[8,9].

4. 结 论

利用 Sol-Gel 工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 BTO 和 BLT 薄膜,从 XRD 测试结果可以看出少量的 La 掺杂取代 Bi 并没有改变 BTO 的基本晶体结构. 对 Pt/BTO/Pt 和 Pt/BLT/Pt 结构薄膜的铁电性能和疲劳特性进行了研究,发现 La 掺杂后薄膜的剩余极化值得到较大提高, BLT 铁电薄膜经过 1×10^9 次极化反转后,其剩余极化值几乎没有下降,显示出良好的抗疲劳特性.

[1] James F, Scott, Carlos A. Paz de Araujo 1989 *Science* **246** 1400
 [2] Kohlstedt H, Mustafa Y, Gerber A et al 2005 *Microelectronic Engineering* **80** 296
 [3] Fang P H, Robbins C R, Aurivillius B 1962 *Phys. Rev.* **126** 892
 [4] Joshi P C, Krupanidhi S B 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1928
 [5] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 (in Chinese) [王 华 2004 物理学报 **53** 1265]

[6] Park B H, Kang B S, Bu S D et al 1999 *Nature* **401** 682
 [7] Guo D Y, Wang Y B, Yu J, GAO J X 2005 *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science* **20** 20
 [8] Shimakawa Y, Kubo Y, Tauchi Y et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2791
 [9] Yau C Y, Palan R, Tran K et al. 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 32907-1

Effect of La doping on ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film^{*}

Guo Dong-Yun^{1,2,†} Wang Yun-Bo²⁾ Yu Jun²⁾ Gao Jun-Xiong²⁾ Li Mei-Ya¹⁾

¹ *Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

² *Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

(Received 28 November 2005 ; revised manuscript received 16 February 2006)

Abstract

The $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films are prepared on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using sol-gel method. The structures Pt/ $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /Pt and Pt/ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /Pt are fabricated. The effects of La doping on the microstructures, and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films are investigated. The $2Pr$ with test voltage 6V for the sample annealed at 700°C increased from 12.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ to 18.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and $2Vc$ is still 2.8 V when the La^{3+} ions occupy part of Bi^{3+} sites. The $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films showed fatigue-free behavior. The mechanism of improvement of La-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films is discussed.

Keywords : ferroelectric properties, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film, sol-gel method, La doping

PACC : 8140, 7780, 7780F

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2003ABA061, 2004ABA082)

[†] E-mail : guody@public.wh.hb.cn