

# Si 基 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的制备与特性研究<sup>\*</sup>

王 华<sup>†</sup> 任鸣放

(桂林电子科技大学信息材料科学与工程系, 桂林 541004)

(2005 年 9 月 28 日收到, 2005 年 11 月 17 日收到修改稿)

采用 Sol-Gel 工艺低温制备了 Si 基  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜. 研究了退火温度对薄膜微观结构、介电特性与铁电性能的影响.  $500^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜未能充分晶化, 晶粒细小且有非晶团聚, 介电与铁电性能均较差. 高于  $550^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜表面平整无裂纹, 晶粒均匀, 无焦绿石相或其他杂相, 薄膜为多晶生长, 具有较好的介电与铁电性能.  $4\text{V}$  电压下的漏电流密度低于  $2 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ . 随退火温度升高, 晶化程度的提升和晶粒尺寸的增大使薄膜的剩余极化增大而矫顽电场降低.  $600^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜显示了优于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能, 其剩余极化  $P_r$  和矫顽电场  $E_c$  分别达到  $17.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $102 \text{kV}/\text{cm}$ .

关键词: 铁电薄膜,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , Sol-Gel 工艺

PACC: 8140, 7780, 81151

## 1. 引 言

非挥发性铁电存储器已成为新型存储器件的重要发展方向, 其应用领域与市场份额正随着应用研究的深入而逐步扩大和增长<sup>[1,2]</sup>. 由于具有潜在的良好铁电性能和优秀的耐疲劳特性, Bi 层状钙钛矿结构铁电薄膜已成为非挥发性铁电存储器的热门候选材料<sup>[3,4]</sup>. Bi 层状钙钛矿结构铁电材料由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^+$  单元和类钙钛矿的  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^-$  单元交错构成, 其中  $n = 2-5$ , A 位一般由  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  以及其他稀土元素占据, 而 B 位则通常为尺寸更小的阳离子如  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{W}^{6+}$  等占有. 在 Bi 层状钙钛矿结构铁电薄膜中,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) 和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) 被研究得最为广泛. 虽然 SBT 具有优异的耐疲劳特性, 但其铁电性能却与应用需求还有较大差距, 而且其成膜温度较高, 不利于器件应用<sup>[3,5]</sup>. a 轴取向 BIT 薄膜的极化高达  $45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  左右, 但易于沿 c 轴取向生长, 导致其极化显著下降<sup>[6]</sup>. 近年来的一些研究表明<sup>[7-9]</sup>, La 掺杂能改善 BIT 薄膜的铁电性能, 但  $750^\circ\text{C}$  甚至更高的成膜温度和类似于 BIT 的生长取向导致的铁电性能的有限提

升仍不能满足器件应用的要求.

本文采用 Sol-Gel 工艺制备了 Si 基  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) 铁电薄膜, 通过研究退火温度对  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜生长行为、铁电性能的影响规律探索  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的低温制备工艺.

## 2. 实验方法

实验选用电阻率为  $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$  的  $(100)\text{p-Si}$  单晶片, 切成  $1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$  的小片, 按半导体标准工艺进行清洗.

将硝酸铋  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、硝酸镧  $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 、钛酸丁酯  $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti})$ 、冰醋酸 (Acetic acid)、乙酰丙酮按化学计量比进行称量, 其中 Bi 有 3%—5% 的过量以弥补退火过程中 Bi 的挥发 (在实验中用不同的 Bi 配比, 发现 Bi 过量高于 5% 时薄膜中易产生  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  项, 而 Bi 过量低于 3% 则不能有效弥补 Bi 的挥发), 然后进行溶胶配制, 获得  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  前体溶液.

采用 KW-4A 型台式匀胶机, 将配制好的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  前体溶液在清洗过的 Si 衬底上进行匀

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50262001) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wh65@gluet.edu.cn

胶. 匀胶后的湿膜在  $300^\circ\text{C}$  的恒温热盘上进行 10min 烘烤以去除其中的 C, H 成分. 重复以上匀胶—烘烤过程, 根据所需厚度确定重复次数, 获得所需厚度的干膜后, 最后在  $\text{O}_2$  气氛中进行一定时间的退火处理, 即可获得所需  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜. 薄膜厚度通过 Dektak II A 型测厚仪测试获得, 文中涉及样品厚度均为 400nm.

室温条件下, 用掩膜法通过磁控溅射制备 Ag 上电极, 其厚度为 50nm, 直径为 0.4mm. 用 X 射线衍射(XRD), AFM, RT66A 等对薄膜的晶相结构、表面形貌、铁电性能分别进行测试.

### 3. 结果与讨论

图 1 为不同退火温度 Si 基  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的 XRD 图谱, 所有样品的退火时间均为 30min. 图 1 显示, 经  $500^\circ\text{C}$  的退火处理, BLT 薄膜已开始晶化, 其钙钛矿相特征衍射峰出现, 但强度较低, 半高峰宽度

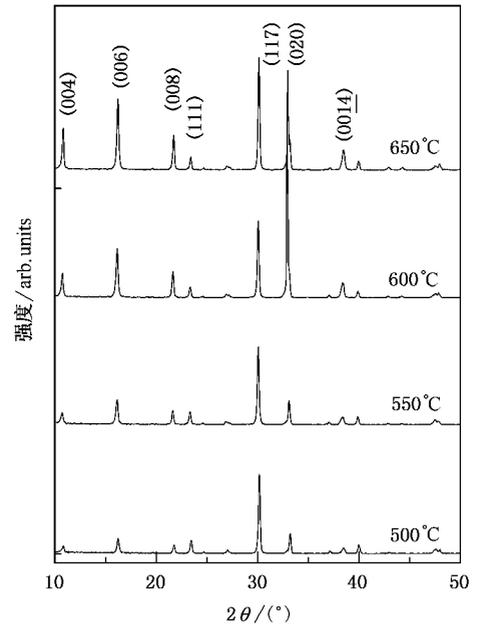


图 1 不同退火温度  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的 X 射线衍射图谱, 较大, 表明晶粒较小, 晶化程度较低. 随着退火温度

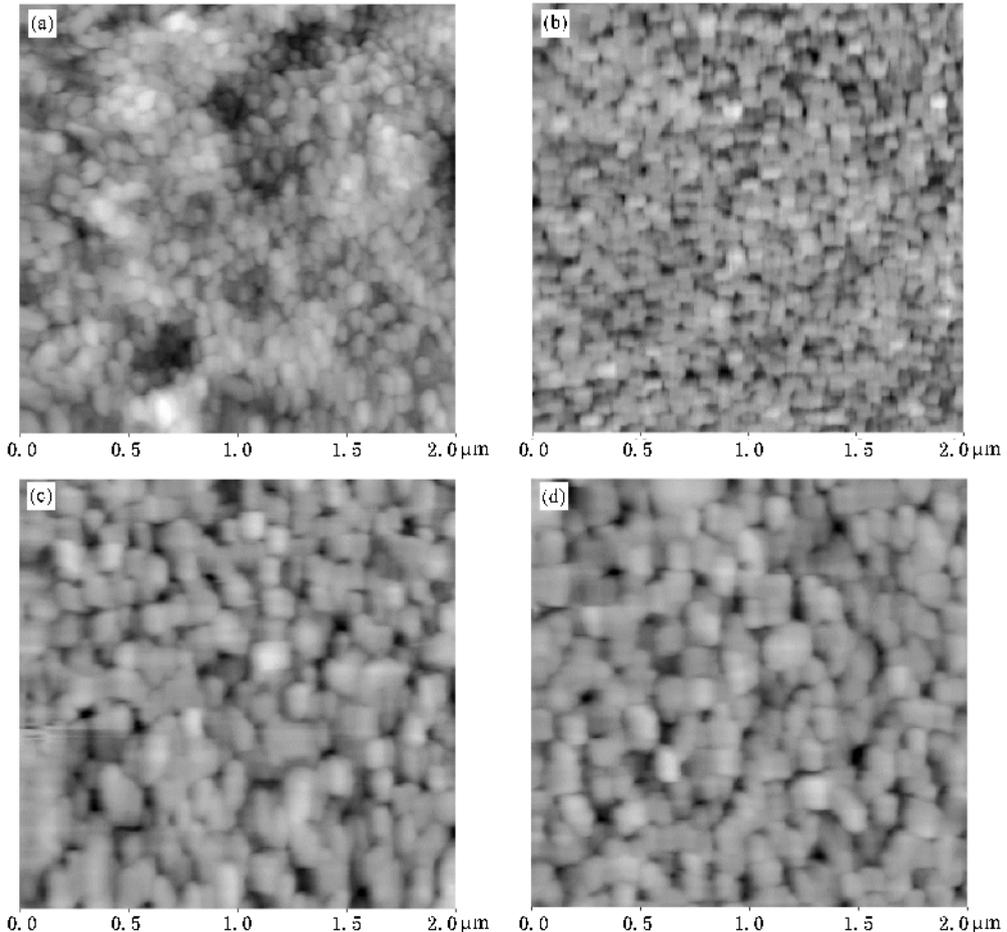


图 2 不同退火温度  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的原子力显微镜照片 (a)  $500^\circ\text{C}$  (b)  $550^\circ\text{C}$  (c)  $600^\circ\text{C}$  (d)  $650^\circ\text{C}$

的升高,各衍射峰强度逐步增大,同时衍射峰也更加尖锐,说明薄膜的晶粒逐步增大,同时晶化程度也逐步增强.虽然各温度下薄膜均呈多晶,但随温度升高(004)(006)(008)等晶面的衍射相对增强,说明在较高温度下薄膜有沿 *c* 轴择优生长的趋势.图 2 的 AFM 图片(采用 AutoProbe cp 型原子力显微镜在室温下测试,参数为:尺寸:2;X 偏移量:0;Y 偏移量:0;速率:2;P 设置:4.2;粒度:4.8)也证实了上述变化.图 2(a)图可见,经 500℃退火处理的薄膜并不均匀,晶粒细小且有部分团聚,团聚部分似乎是未晶化的非晶薄膜,说明在此温度下薄膜的晶化还不够充分.退火温度升高后晶粒尺寸明显增大,500℃、550℃、600℃和 650℃下的平均晶粒大小分别约为 50nm、60nm、90nm 和 100nm,均匀性也显著改善,表面平整无裂纹.但经 600℃和 650℃退火处理薄膜的晶粒尺寸并没有明显区别,这说明在此温度下 BLT 薄膜已充分晶化.与 BIT 薄膜的 XRD 图谱比较可以发现,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜各衍射峰的相对位置与 BIT 一致,但略向高角度方向偏移.这表明,La 的掺入并未改变 BIT 薄膜的层状钙钛矿结构,但晶格常数略有变化.同时, XRD 图谱显示,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜并未出现焦绿石相或其他相,说明掺入的 La 离子确实进入到 BIT 的晶格结构中,替代了部分 Bi 离子,使 BIT 晶格产生微小畸变.

图 3 为经不同温度退火处理  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的介电常数和介电损耗.结果表明,随退火温度升高,介电常数增加,但介电损耗有所降低.薄膜经 600℃退火处理可获得 288 的最大介电常数和 1.57% 的最小介电损耗.然而,500℃退火处理时薄膜的介电常数较小而介电损耗较大,这可能与此温度下薄膜不良的晶化状况和非晶团聚有关.因为结

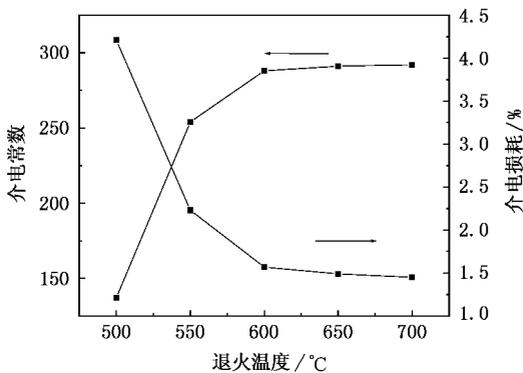


图 3 不同退火温度  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的介电常数和介电损耗

晶状况、畴钉扎、界面扩散等因素都会显著影响薄膜的介电损耗.

薄膜的介电性能随退火温度的变化在图 4 的漏电流密度变化曲线中也得到反映.退火温度由 500℃升高到 550℃时,薄膜的漏电流密度逐渐降低.这说明在较低温度下,随退火温度的升高,薄膜的晶化程度显著提高,使薄膜的介电性能得到改善,体现为薄膜漏电流的下降.然而,当退火温度超过 600℃以后,薄膜的漏电流密度却开始缓慢增长. Yun 等<sup>[10]</sup>也报道了类似的结果.这可能是由于较高退火温度下铁电薄膜与 Si 衬底之间的界面扩散加剧所致<sup>[4,10]</sup>.尽管如此,薄膜在 4V 电压下的漏电流密度仍低于  $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,具有良好的介电性能,能满足薄膜器件应用的需要.

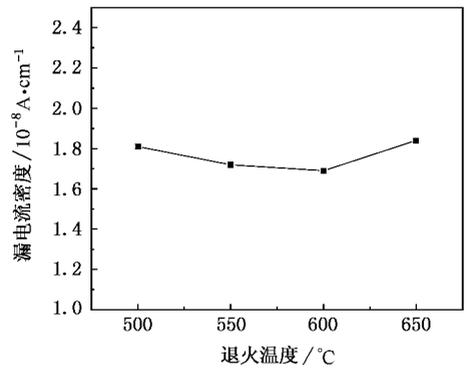


图 4 不同退火温度  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的漏电流密度

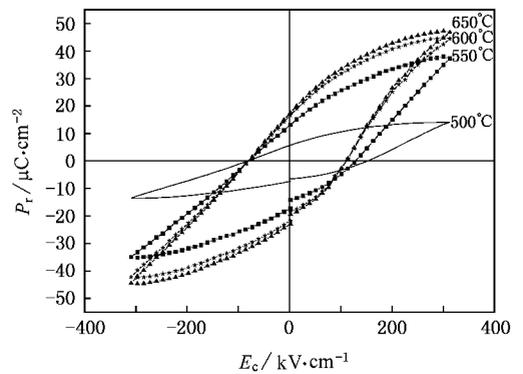


图 5 不同退火温度  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的  $P_r-E_c$  电滞回线

图 5 为不同退火温度处理  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的电滞回线.图 5 显示,随退火温度升高,剩余极化增大而矫顽电场减小.经 500℃退火处理薄膜的剩余极化明显小于经 550℃以上温度退火处理薄膜的剩余极化,这应该与其非晶团聚的存在、不够充分的

晶化和较小的晶粒尺寸有关. 经高于  $600^\circ\text{C}$  退火处理薄膜的铁电性能有明显改善. 由于较高温度退火处理使薄膜的晶化程度明显提高, 晶粒尺寸显著增大, 从而在提高薄膜剩余极化的同时降低了薄膜的矫顽电场. 经  $600^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜具有较好的铁电性能, 其剩余极化  $P_r$  和矫顽电场  $E_c$  分别为  $17.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $102\text{kV}/\text{cm}$ , 这一结果比同类方法制备的 BIT 薄膜的铁电性能有较大改善(  $7\text{—}8\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $150\text{—}200\text{kV}/\text{cm}$  )<sup>[11]</sup>, 这与  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜非  $c$  轴取向生长和  $\text{La}$  掺杂对薄膜晶格产生的微小畸变有直接关系. 因为有关的研究表明, BLT 有与 BIT 类似的  $c$  轴生长取向, 这会导致薄膜剩余极化的下降, 而  $\text{La}$  掺杂导致的微小晶格畸变可使薄膜产生较大的自发极化<sup>[7—9]</sup>.

## 4. 结 论

采用 Sol-Gel 工艺可以在低于  $650^\circ\text{C}$  的退火温度下获得多晶生长的 Si 基  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜.  $500^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜未能充分晶化, 晶粒细小且有非晶团聚, 因而介电与铁电性能均较差. 高于  $550^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜表面平整无裂纹, 晶粒均匀, 具有较好的介电与铁电性能.  $4\text{V}$  电压下的漏电流密度低于  $2 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ . 随退火温度升高, 晶化程度的提升和晶粒尺寸的增大使薄膜的剩余极化增大而矫顽电场降低.  $600^\circ\text{C}$  退火处理的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的剩余极化  $P_r$  和矫顽电场  $E_c$  分别达到  $17.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $102\text{kV}/\text{cm}$ , 优于同类方法制备的 BIT 薄膜的铁电性能.

- 
- [ 1 ] Scott J F 2000 *Ferroelectrics* **241** 247
- [ 2 ] Hircocka G, Noda M, Okuyama M 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 2190
- [ 3 ] Araujo C A, Cuchiaro J D, Mcmillan L D, Scott M C, Scott J F 1995 *Nature* **374** 627
- [ 4 ] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 ( in Chinese ) [ 王 华 2004 *物理学报* **53** 1265 ]
- [ 5 ] Ryu S O, Joshi P C, Desu S B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2126
- [ 6 ] Wang H 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **111** 64
- [ 7 ] Madeswaran S, Giridharan N V, Jayavel R 2003 *Mater. Chem. Phys.* **80** 23
- [ 8 ] Kojima T, Sakai T, Watanabe T, Funakubo H, Saito K, Osada M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2746
- [ 9 ] Watanabe T, Funakubo H, Osada M, Noguchi Y, Miyayama M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 100
- [ 10 ] Yun K. Y 2005 *Ph. D. Thesis* ( Osaka : Graduate School of Engineering Science, Osaka University )
- [ 11 ] Zhai J W, Shen B, Yao X, Chen H D 2004 *J. Cryst. Growth* **267** 110

# Synthesis and characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films by Sol-Gel technology<sup>\*</sup>

Wang Hua<sup>†</sup> Ren Ming-Fang

( *Department of Information Material Science and Engineering , Guilin University of Electronic Technology , Guilin 541004 , China* )

( Received 28 September 2005 ; revised manuscript received 17 November 2005 )

## Abstract

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films were prepared on p-Si substrates by Sol-Gel technology. The effect of annealing temperature on microstructure , morphology , dielectric and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films was investigated.  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films annealed at 500°C were not very uniform , they consisted of small grains and coarse grains with poor dielectric and ferroelectric properties. When the annealing temperature was over 550°C ,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films were uniform and crack free as well as exhibiting no preferred orientation with good dielectric and ferroelectric properties. The leakage current density of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films is  $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  at 4V. A noticeable improvement of ferroelectric properties have been obtained when the annealing temperature was increased.  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films annealed at 600°C showed excellent dielectric and ferroelectric properties with a dielectric constant of 288 , a dielectric loss of 1.57% , a remanent polarization of  $17.5 \mu\text{C/cm}^2$  and a coercive field of 102kV/cm.

**Keywords :** ferroelectric thin film ,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  , Sol-Gel

**PACC :** 8140 , 7780 , 81151

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50262001 ).

<sup>†</sup> E-mail : wh65@gliet.edu.cn