

SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 复合铁电薄膜的制备与特性研究*

王 华 任明放

(桂林电子科技大学信息材料科学与工程系, 桂林 541004)

(2007 年 1 月 4 日收到 2007 年 4 月 26 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶工艺在 p-Si 衬底上制备了 SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 复合铁电薄膜. 研究了 SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 复合薄膜的微观结构与生长行为、铁电性能和疲劳特性. 研究表明: Si 衬底 Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜易于沿 c 轴择优生长, 并有利于 SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 复合薄膜的生长. 合理的 SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 厚度配比能获得较好的铁电性能和优良的抗疲劳特性. SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ 厚度配比为 1:3 的复合薄膜的剩余极化强度和矫顽电场分别为 8.1 μC/cm² 和 130 kV/cm, 其无疲劳极化开关次数达 10¹¹ 以上.

关键词: SrBi₂Ta₂O₉, Bi₄Ti₃O₁₂, 复合铁电薄膜, 溶胶凝胶工艺

PACC: 8140, 7780, 81151

1. 引 言

数十年来, 为发展新型铁电存储器, 人们对铁电薄膜材料进行了广泛的研究^[1,2]. 铁电存储器常用的铁电材料是 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) 等钙钛矿结构氧化物材料, 由于 PZT 抗疲劳性能较差, 尽管采用导电氧化物电极材料后其疲劳特性有所改善, 但仍远不能满足器件应用的要求. 同时, PZT/Si 之间的界面问题(互反应、互扩散、晶格匹配、界面态密度等)也未能得到很好的解决, 阻碍了其在器件方面的进一步应用^[3,4]. 自从 1995 年 Araujo 等^[5]报道了 Bi 系层状钙钛矿结构的 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 铁电薄膜具有良好的抗疲劳特性后, SBT 材料被广泛研究^[6,7], 即使采用非导电氧化物电极材料(如 Pt), 其无疲劳极化开关次数仍可达 10¹² 次, 并且具有很好的信息储存寿命和较低的漏电流, 但其剩余极化却偏低, 仅为 3—5 μC/cm², 限制了器件性能的提高. 此外, 较高的成膜温度(750 °C)也不利于在器件中的应用^[8,9].

Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) 同属 Bi 系层状钙钛矿结构铁电材料, 且其晶格常数 $a = 0.541$ nm, $b = 0.545$ nm, $c = 3.28$ nm, 而 Si 的晶格常数 $a = 0.543$ nm, 在一定的取向条件下, 两者的晶格失配度较小, 有利于改善两者之间的界面特性. 正因为如此, 近年来 BIT 已成

为制备 Si 基铁电存储器件的热点候选材料之一^[10-12]. 虽然 BIT 及其掺杂改性薄膜的剩余极化较 SBT 薄膜有较大提高, 但其疲劳特性与 SBT 薄膜相比还有较大差距^[11]. 本文利用 SBT 结合 Pt 电极优异的抗疲劳特性以及 BIT 与 Si 衬底良好的晶格匹配, 采用溶胶凝胶工艺制备了 Si 基 SBT/BIT 多层复合铁电薄膜, 研究不同 SBT, BIT 薄膜层及其厚度对多层复合薄膜微观结构与生长行为、铁电性能和疲劳特性等的影响.

2. 实验方法

实验选用电阻率为 5—10 Ωcm 的 (100) p-Si 单晶片和电阻率在 0.002 Ωcm 以下的重掺杂 (100) p-Si 单晶片(用于制备测试电滞回线的样品), 切成 1 cm × 1 cm 的小片, 按半导体标准工艺进行清洗. 前一种衬底主要是为适应 Si 集成铁电器件的实际需要, 后一种衬底是利用其低电阻率便于进行铁电性能测试. 两种衬底结构相同, 对薄膜的生长行为和性能将没有不同影响.

首先将硝酸铋 (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O) 钛酸丁酯 (C₁₆H₃₆O₄Ti) 冰醋酸 (acetic acid) 乙酰丙酮按化学计量比进行称量 (Bi 有一定程度过量) 配制, 获得 Bi₄Ti₃O₁₂ 前体溶液. SrBi₂Ta₂O₉ 前体溶液由日本的

* 国家自然科学基金 (批准号: 50262001) 资助的课题.

Kojoundo 公司按我们的要求(Sr 有一定程度过量)进行配制提供.

先采用台式匀胶机将配制好的 BIT 前体溶液在清洗过的 Si 衬底上进行旋涂匀胶,所获湿膜在 250 °C 的恒温热盘上进行烘烤,去除湿膜中的 C, H 成分.烘烤过的薄膜在设定的退火温度下 O₂ 气氛中热处理 5 min 后取出.重复以上匀胶-烘烤-热处理过程.根据所需厚度确定重复次数,获得所需厚度的 BIT 薄膜后再在 BIT 薄膜上旋涂 SBT 前体溶液,采用与 BIT 薄膜相同的制备工艺制备 SBT 薄膜.根据不同配比需要进行一次或多次匀胶和热处理,最后在 O₂ 气氛中进行一定时间的退火处理,即可获得不同层数和厚度配比的 SBT/BIT 多层复合薄膜.每层膜的厚度取决于前体溶液的黏度和匀胶速度及时间.只要这些参数不变,每层薄膜的厚度就基本一致.实验中所有样品的薄膜层数均为 4 层,总厚度为 400 nm,薄膜厚度用台阶测厚仪进行测试.

用掩模法通过磁控溅射制备 Pt 上电极,其厚度为 50 nm,直径为 0.18 mm.用 X 射线衍射(XRD)仪、FCE-1 型铁电参数测试仪等对薄膜的晶相结构、铁电性能和疲劳特性进行测试.

3. 实验结果及分析讨论

为获得最优的薄膜性能,实验中采用完全相同的工艺条件,分别制备了不同 SBT/BIT 厚度配比的薄膜样品.图 1 为经 700 °C 退火 SBT/BIT 复合薄膜和纯 BIT 薄膜样品的 XRD 谱.由图 1 可见,SBT/BIT 复合薄膜和纯 BIT 薄膜的各主要衍射峰均已出现,表明薄膜晶化良好,但与通常以(117)为主峰不同的是(004)(006)(008)晶面对应的衍射峰明显增强,表明 Si 基 SBT/BIT 复合薄膜中的 BIT 薄膜和纯 BIT 薄膜都有沿 *c* 轴择优取向生长的倾向.进一步的研究表明,只要先生长 BIT 薄膜,再淀积 SBT 薄膜,则无论两者厚度配比为多少,BIT 薄膜均表现出沿 *c* 轴择优取向的生长行为.这主要是因为 *c* 轴取向的 BIT 与 Si 单晶的晶格匹配较好,有利于薄膜沿 *c* 轴方向生长.正由于 Si 基 BIT 薄膜具有沿 *c* 轴取向择优生长的趋势,有可能使得铁电薄膜与 Si 衬底的晶格失配度大为降低,从而使得 BIT/p-Si 的界面态密度降低,有利于改善铁电薄膜与 Si 衬底之间的界面特性.

图 2 为不同温度下 SBT/BIT 复合薄膜的 XRD

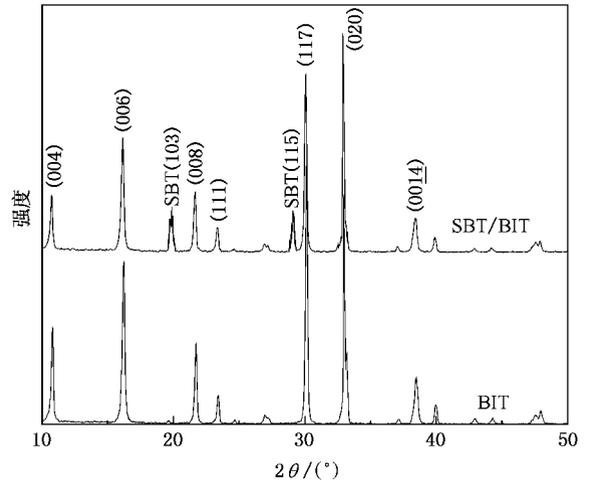


图 1 经 700 °C 退火处理的 SBT/BIT 复合薄膜和纯 BIT 薄膜的 XRD 谱

谱.由图 2 可见,SBT/BIT 复合薄膜可以在较低的温度(550 °C)形成结晶良好的钙钛矿结构铁电薄膜.尽管 BIT 薄膜 *c* 轴取向择优生长的趋势随退火温度的降低有所减弱,但 SBT 薄膜的生长行为却基本保持不变.而且进一步的研究还表明,在 Si 基生长 BIT 薄膜的基础上,SBT 薄膜都能较好的生长,基本不受二者厚度配比的影响.这些结果表明,采用溶胶凝胶工艺和 SBT/BIT 复合结构,可以显著降低 SBT 铁电薄膜的成膜温度,有利于降低薄膜与衬底之间的互反应和互扩散,有利于在器件中的进一步应用.

实验发现,SBT/BIT 的厚度比对复合薄膜的剩余极化强度有明显影响,但对矫顽电场影响不大,如图 3 所示.结果表明,对总厚度达 400 nm 的复合薄膜,当其中的 BIT 膜层较薄(100 nm,即 SBT/BIT 厚度配比为 3:1)时,复合薄膜的剩余极化强度较小,仅约 3.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,但随复合薄膜中 BIT 薄膜厚度的增加,剩余极化强度也随之增大.当 BIT 薄膜的厚度达到总厚度的 75% 以上时,复合薄膜的剩余极化强度接近同厚度纯 BIT 薄膜的剩余极化强度,达到 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上,与 SBT 薄膜相比其剩余极化强度有较大提高.而对不同厚度配比的 SBT/BIT 复合薄膜,其矫顽电场变化不大.当退火温度在 650 °C 时,不同厚度配比的 SBT/BIT 复合薄膜的矫顽电场在 115—122 kV/cm 之间,即使是经 700 °C 处理的 SBT/BIT 复合薄膜,其最大矫顽电场也不超过 130 kV/cm.

实验还发现,退火温度对 Si 基 SBT/BIT 复合薄膜铁电性能的影响在不同的温区影响规律不同.图 4 是厚度配比为 1:3 的 SBT/BIT 复合薄膜的剩余极

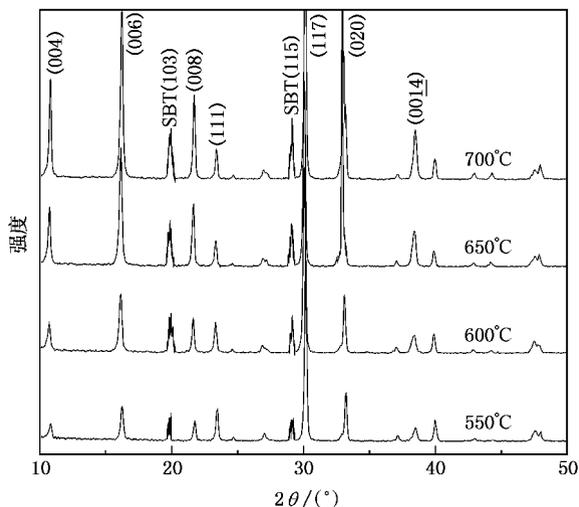


图2 经不同退火温度处理的 SBT/BIT 复合薄膜的 XRD 谱

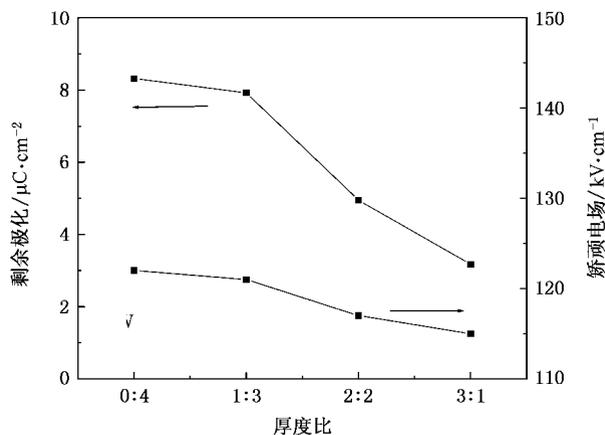


图3 经 650 °C 退火处理不同厚度配比的 SBT/BIT 复合薄膜的剩余极化强度和矫顽电场

化强度和矫顽电场与退火温度关系的实验结果。从图 4 可以看到,退火温度在 500 °C 时,薄膜的铁电性不明显,退火温度达到 550 °C 时,铁电性能明显改善,当退火温度在 650—700 °C 时,薄膜的铁电性能最优,其剩余极化强度最大,矫顽电场也较低;但当退火温度超过 700 °C 时,薄膜的剩余极化强度和矫顽电场均有所下降。我们认为,在低温退火区(低于 700 °C),退火的作用主要是使薄膜晶化。当退火温度达到薄膜的晶化温度以后,随着退火温度的升高,薄膜的晶化程度逐步提高,薄膜的剩余极化强度和矫顽电场也随之增大。当薄膜完全晶化以后,随退火温度的进一步升高,晶粒尺寸增大,电畴扩大,使剩余极化强度继续增大但矫顽电场却有所减小。在较高退火温区(高于 700 °C),虽然随退火温度升高,晶

粒尺寸仍有所增大,但 BIT 薄膜沿 c 轴择优取向生长的程度明显增强,而 c 轴取向的 BIT 薄膜的剩余极化强度低于多晶 BIT 薄膜。因此,退火温度升高到一定程度以后,剩余极化强度和矫顽电场均有所下降。

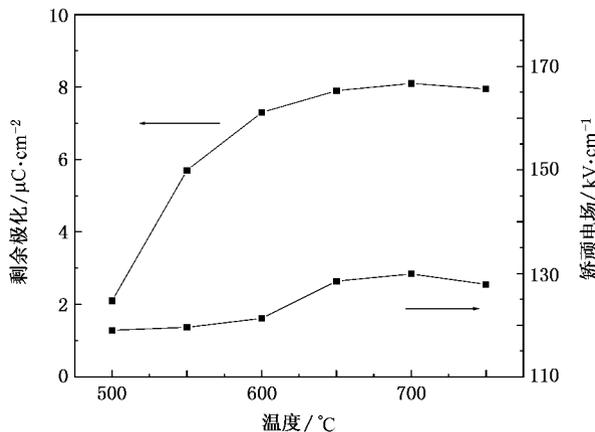


图4 厚度配比为 1:3 的 SBT/BIT 复合薄膜剩余极化强度、矫顽电场与退火温度的关系

铁电薄膜的疲劳特性是铁电器件应用中非常重要的特性之一。本实验 Pt/SBT/BIT/p-Si 复合薄膜结构的采用,正是为了探讨能否在保持较好铁电性能的基础上获得更好的抗疲劳特性。图 5 给出了在外加 ± 5 V, 1 MHz 方波情况下,1:3 的 SBT/BIT 复合薄膜和纯 BIT 薄膜样品经 10^{12} 次极化反转过程中剩余极化强度随极化开关次数的衰减情况。由图 5 可见, SBT/BIT 薄膜无疲劳极化开关次数可达 10^{11} 以上,即使经过 10^{12} 次极化反转,虽然剩余极化强度有所下降,但下降量在 10% 以内。与 Ag/BIT/p-Si 薄膜结构相比,无疲劳极化开关次数显著增加,说明 SBT/BIT

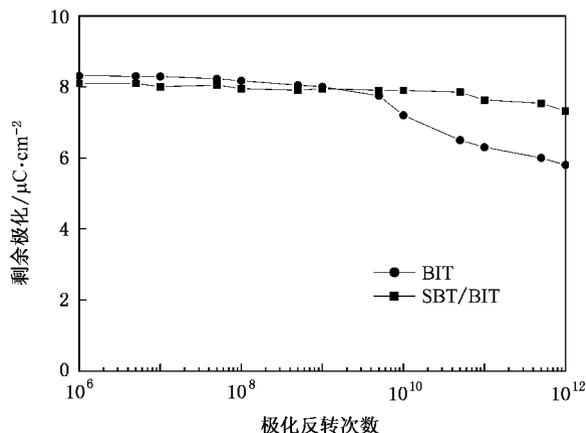


图5 厚度配比为 1:3 的 SBT/BIT 复合薄膜和 BIT 薄膜剩余极化强度与极化反转次数的关系

结构复合薄膜材料结合 Pt 电极的确具有优良的抗疲劳特性.一方面,从微观结构来看,SBT 材料抗疲劳的机制在于铋氧层的“缓冲吸收”作用.虽然铋氧层的缓冲吸收使得 SBT 薄膜具有抗疲劳特性,但并不是所有的 Bi 系层状钙钛矿结构铁电材料(如 BIT)都具有优异的抗疲劳特性.Park 等^[13]认为:这是由于金属-氧八面体的稳定性不同,在 SBT 薄膜中, Ta-O 八面体中的氧离子比(Bi_2O_2)⁺ 层中要稳定得多,即钙钛矿相中不易有氧空位出现,所以具有良好的耐疲劳特性,而在 BIT 薄膜中,氧空位无论在 Ti-O 八面体中还是在(Bi_2O_2)⁺ 层中都可以产生,薄膜内的氧空位和缺陷向界面移动,形成更多的界面电荷.界面电荷会起到退极化的作用,于是导致极化强度的下降,容易发生疲劳.另一方面,SBT 铁电薄膜与 Pt 电极的结合已被证实具有良好的抗疲劳特性^[5,6],同样具有 Bi 层状结构的 BIT 与 Pt 电极配合的抗疲劳特性却较差.Chu 等^[14]认为:Bi 和 Pt 之间有着较强的相互作用,会在电极/薄膜界面产生 Bi-Pt

合金,导致氧空位的积聚.高温退火后,Pt 会进入薄膜内形成杂质缺陷,与氧空位结合形成缺陷偶极子.在 Pt/BIT 表面,这些缺陷偶极子将钉扎周围极化子,从而导致疲劳.

4. 结 论

适当的溶胶凝胶工艺条件下可以在 p-Si 衬底上获得质量较好的 SBT/BIT 复合铁电薄膜,Si 基衬底 BIT 薄膜易于沿 *c* 轴择优生长,并有利于 SBT/BIT 复合薄膜的生长.合理的 SBT/BIT 厚度配比能获得较好的铁电性能和优良的抗疲劳特性,SBT/BIT 厚度配比为 1:3 的复合薄膜的剩余极化强度和矫顽电场分别为 $8.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $130 \text{ kV}/\text{cm}$,其无疲劳极化开关次数达 10^{11} 以上.

本研究在实验过程中得到了日本大阪大学基础工学部奥山雅则教授的大力支持,在此表示衷心感谢.

- [1] Scott J F 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **120** 6
- [2] Hirooka G, Noda M, Okuyama M 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 2190
- [3] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [4] Wang H, Yu J, Dong X M, Zhou W L, Wang Y B, Zheng Y K, Zhao J H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 1388
- [5] Araujo C A, Cuchiaro J D, Mcmillan L D, Scott M C, Scott J F 1995 *Nature* **374** 627
- [6] Yang P X, Deng H M, Chu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1222 (in Chinese) [杨平雄、邓红梅、褚君浩 1998 物理学报 **47** 1222]
- [7] Ryu S O, Joshi P C, Desu S B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2126
- [8] Aizawa K, Ishiwara H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1191
- [9] Kohno A, Sakamoto H, Matuo K 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 1928
- [10] Black C T, Curtis F, Thomas J L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2041
- [11] Wang H, Ren M F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 (in Chinese) [王 华、任鸣放 2004 物理学报 **53** 1265]
- [12] Chiou T Y, Kuo D H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3196
- [13] Park B H, Hyun S J, Noh T W, Lee J, Kim H D, Kim T H, Jo W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1907
- [14] Chu M W, Ganne M, Caldes M T, Gautier E, Brohan L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014102

Preparation and characterization of SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ multiple thin films on p-Si substrate^{*}

Wang Hua Ren Ming-Fang

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

(Received 4 January 2007 ; revised manuscript received 26 April 2007)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ multiple thin films were prepared on p-Si substrates by sol-gel method. The effect of ratio of SrBi₂Ta₂O₉ : Bi₄Ti₃O₁₂ and annealing temperature on growth behavior , ferroelectric characteristics of SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ multiple thin films were investigated. Bi₄Ti₃O₁₂ films on p-Si exhibit preferred *c*-axis-orientation growth , which favored the grow the high quality SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ multiple thin films. The remanent polarization P_r and the coercive field E_c of SrBi₂Ta₂O₉/Bi₄Ti₃O₁₂ multiple films both change with the thickness ratio of SrBi₂Ta₂O₉ : Bi₄Ti₃O₁₂ and annealing temperature. An appropriate ratio of multilayer thin films consisting of 1 layer of SrBi₂Ta₂O₉ and 3 layers of Bi₄Ti₃O₁₂ annealed at 650—700 °C gave the best ferroelectric properties with P_r of 8.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and E_c of 130 kV/cm , which is comparable to that of pure Bi₄Ti₃O₁₂ films , and was fatigue-free up to 10¹¹ switching cycles.

Keywords : SrBi₂Ta₂O₉ , Bi₄Ti₃O₁₂ , multiple ferroelectric thin films , sol-gel method

PACC : 8140 , 7780 , 81151

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50262001).