

退火气压对 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的微观结构 和铁电性能的影响^{*}

李建军[†] 于 军 李 佳 杨卫明 吴云翼 王耘波

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2008 年 6 月 17 日收到, 2008 年 7 月 20 日收到修改稿)

采用 sol-gel 法在 Pt/TiO₂/SiO₂/p-Si(100) 衬底上制备了 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT) 铁电薄膜, 研究了在 750 °C 时不同退火气压(p_{O_2} : 10⁻⁴—3 atm) 对薄膜微观结构和电学性能的影响. XRD 和拉曼光谱结果表明在 10⁻⁴ 和 3 atm 氧气压下退火的薄膜晶化度明显降低. 同时, XRD 结果反映出 10⁻¹ atm 氧气压下退火的薄膜具有 *a* 轴择优取向. FSEM 截面形貌显示 0.1 atm 氧气压下退火的薄膜由与 *a* 轴取向相对应的柱状晶粒构成, 1 atm 氧气压下退火的薄膜为由随机取向相对应的斜杆状晶粒构成. 薄膜的微观结构最终影响了其铁电性能. 0.1 atm 氧气压下退火的薄膜具有最大的剩余极化值 ($P_r = 17.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和最小的矫顽场强 ($E_c = 73.6 \text{ kV}/\text{cm}$), 以及良好的抗疲劳特性.

关键词: Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂, 铁电性能, sol-gel 法, 正交化度

PACC: 7755, 8140, 7780, 7780F

1. 引 言

由于铁电材料在器件应用方面的优势, 特别是在非易失存储器(NVRAM)方面的应用, 近年来人们对它进行了广泛研究^[1-2]. 钛酸铋(Bi₄Ti₃O₁₂) 铁电薄膜因具有快的转向速度、良好的抗疲劳特性和无铅组分已成为应用于铁电存储器的最热点材料之一. Bi₄Ti₃O₁₂ 的单斜相晶胞接近正交晶系, 室温下晶格常数 $a = 0.5445 \text{ nm}$, $b = 0.5411 \text{ nm}$, $c = 3.2843 \text{ nm}$. Bi₄Ti₃O₁₂ 铁电薄膜具有很强的各向异性, 沿着 *a* 轴和 *c* 轴它的自发极化强度分别是 50 和 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这种铋系层状钙钛矿结构薄膜的铁电性能与取向密切相关^[3-4]. 对于 Bi₄Ti₃O₁₂, 由于其具有高度的 *c* 轴取向, 测试得到的剩余极化通常很小^[5]. 而 La 掺杂的 Bi₄Ti₃O₁₂(Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂) 表现出更大的剩余极化和更好的抗疲劳特性, 因而更易实现商业化应用^[6]. 尽管掺杂对 Bi₄Ti₃O₁₂ 结构有所改变, 但是 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂(BLT) 表现出与 Bi₄Ti₃O₁₂ 类似的结构特征, 晶格常数分别为 $a = 0.5423 \text{ nm}$, $b = 0.5415 \text{ nm}$, $c = 3.2889 \text{ nm}$ ^[7]. 而薄膜的晶化条件, 如退火温

度、气氛、气压等, 将强烈影响 BLT 薄膜的生长取向和微观结构^[7-9]. 研究发现, BLT 薄膜在氧气压从 1 增加到 9.9 atm(1 atm = 101.325 kPa) 退火后晶化度降低^[10]. PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ 薄膜在氧气压从 1 增加到 60 atm 退火后晶化度也降低^[9]. 但是, Pb_{1.2}Zr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ 薄膜在氧气压低于 1 atm 退火后铁电性能得到提高^[11]. 因此薄膜的铁电性能对退火气压有较强的依赖性. 然而, 关于从低压到高压退火对薄膜性能影响的系统研究报道较少. 本文研究了从 10⁻⁴ 到 3 atm 氧气压退火对 BLT 薄膜结构和铁电性能的影响.

2. 实 验

选用 Pt/TiO₂/SiO₂/p-Si(100) 为衬底, 其工艺是热氧化生长约 300 nm 的 SiO₂, 然后通过射频磁控溅射在 SiO₂ 上依次生长约 50 nm 的粘结层 TiO₂ 和约 200 nm 的下电极 Pt. 采用溶胶-凝胶工艺(sol-gel) 在衬底上制备 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 铁电薄膜. 用乙二醇甲醚溶解硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O) 和硝酸镧(La(NO₃)₃·xH₂O) 得到 Bi 和 La 的离子源, 用乙酰丙酮溶解钛酸四丁酯得到钛的离子源, 再将溶液混合

^{*} 国家自然科学基金重大研究计划 批准号 90407023 资助的课题.

[†] E-mail: jljhust@yahoo.com.cn

制备出 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体溶液,其中硝酸铋过量 10% 以补偿热处理过程中铋的挥发.采用旋涂法在衬底上镀膜,匀胶机转速为 3600 r/min,匀胶时间 30 s.考虑到湿膜中有机溶剂挥发和有机物分解,每甩一层膜后先在 300 °C 保温 5 min,然后升温到 400 °C 保温 10 min,升温速率 3 °C/min.重复上述镀膜和烘干过程,得到所需厚度的 BLT 薄膜(~ 380 nm).然后对薄膜样品进行退火处理,在不同氧气压下 (10^{-4} —3 atm),从室温以 10 °C/min 的升温速率升至 750 °C,保温 30 min,然后随炉冷却.薄膜制备完成后,为测试其电学性能,通过金属掩膜版在其上表面溅射面积为 $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 的 Pt 点电极阵列.

采用 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司生产, λ' Pert PRO 型, Cu-K α 靶,管压 40 kV)分析了薄膜的相结构、结晶取向和结晶度.采用拉曼光谱分析了薄膜晶化程度.测试系统为背散射拉曼配置,所用的 Ar^+ 激光束功率为 200 mW,波长 λ 为 514.5 nm,激光被聚焦后照射到样品表面,形成的光斑直径为 1—2 μm .用三光栅光谱仪(JY LabRam, HR800 型)分离散射光,并通过液氮冷却的电荷耦合探测器(CCD)测量光强.采用场发射扫描电子显微镜(FEI 公司, Sirion 200 型)观察了薄膜的截面形貌.用铁电测试仪(美国 Radiant Technology 公司生产, RT66A 型)测试了薄膜的铁电性能.

3. 结果与讨论

3.1. 结构特性

图 1 是在 10^{-4} —3 atm 不同氧气压下退火得到的 BLT 铁电薄膜的 XRD 图谱.图谱中的峰位与标准 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末衍射数据相一致.由此可知,La 的引入没有产生杂相,且 Bi 的取代也没有改变 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶格对称性,仍然保持铋系层状钙钛矿结构.在 10^{-4} 和 3 atm 氧气压下退火后的薄膜的布拉格衍射峰半高宽增加,因此晶化度降低.已有文献报道^[9,12],在高氧气压下退火后的 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 和 $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ 薄膜,由于 c/a 比值下降导致薄膜晶化度降低、铁电性能退化,同时还伴有四方-立方相转变.表 1 列出了经计算得到的在不同氧气压退火后的薄膜的晶格常数.0.1 atm 氧气压下退火后的薄膜的正交化度 [定义为 $\chi(a-b)(a+b)$] 值最大.

为了比较气压对 BLT 薄膜取向程度的影响,计

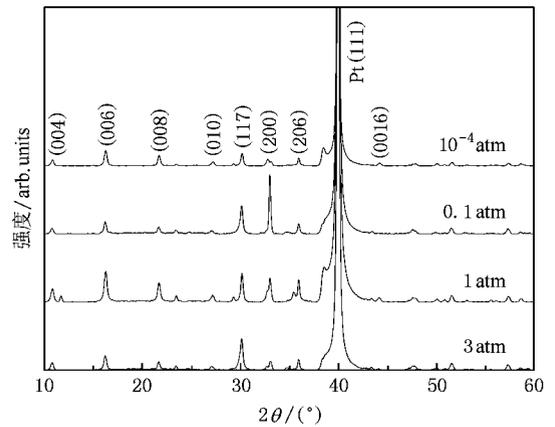


图 1 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的 XRD 图谱

算了图 1 中 a 轴取向度 α , 定义如下^[13]:

$$\alpha = \frac{I_{200}}{I_{200} + I_{006} + I_{117}} \times 100(\%), \quad (1)$$

式中 I_{200} , I_{006} 和 I_{117} 分别代表 (200) (006) 和 (117) 衍射峰的强度.退火氧气压为 10^{-4} , 0.1, 1 和 3 atm 逐渐增加时, α 值分别为 13.2%, 60.0%, 28.6% 和 15.8%.可以看出,在 0.1 atm 氧气压下退火后的薄膜具有明显的 a 轴择优取向.因而在 0.1 atm 氧气压下退火,薄膜晶粒更易于沿(200)方向生长,使得 BLT 薄膜更易于沿(200)取向晶化.

表 1 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的晶格常数和正交化度

$p_{\text{O}_2}/\text{atm}$	a/nm	b/nm	c/nm	$\chi(a-b)(a+b)$
10^{-4}	0.5411	0.5406	3.2749	1.02×10^{-3}
0.1	0.5419	0.5391	3.2693	5.24×10^{-3}
1	0.5419	0.5392	3.2776	4.96×10^{-3}
3	0.5418	0.5399	3.2659	3.54×10^{-3}

同时,我们用拉曼光谱分析了薄膜晶化度.图 2 是不同氧气压下退火后的薄膜的拉曼光谱图.拉曼频移 269, 560, 852 cm^{-1} 对应 TiO_6 八面体振动模^[14,15].图 2 表明氧气压的增加导致了特征谱带的显著变化,而这种变化主要表现在振动模的强度改变.当氧气压从 0.1 增加到 3 atm 时,与振动模相对应的拉曼激发强度逐渐降低,而这种强度的降低在 10^{-4} atm 氧气压时表现得更显著.因此,在 10^{-4} 和 3 atm 氧气压下退火后的薄膜晶化不充分,这与 XRD 结果一致.

3.2. 形貌特性

为了研究退火气压对晶粒生长的影响,采用场

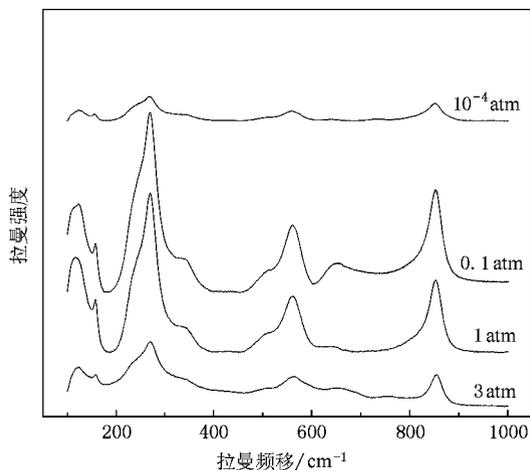


图2 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的拉曼光谱

发射扫描电镜对 BLT 薄膜的截面形貌进行了观察. 图 3 为不同氧气压下退火后的薄膜的扫描电镜截面形貌微观图像. 从图中可以看出, 薄膜均表现出致密的结构. 图 3(a) 中的某些区域晶粒间边界不清晰且存在非晶化状态, 这是由于晶化不充分造成的. 因此扫描电镜图像再次表明在 10^{-4} atm 氧气压下退火后的薄膜晶化不充分, 这与 XRD 和拉曼光谱结果一致. 图 3(b) 显示在 0.1 atm 氧气压下退火后的薄膜由柱状晶粒构成. 这种柱状晶粒主要对应于 a 轴取向^[16], 所以这与 0.1 atm 氧气压下退火后的薄膜具有最大的 a 轴取向度一致. 从图 3(c) 中可以看出 1 atm 氧气压下退火后的薄膜由斜杆状晶粒构成, 而这种晶粒主要对应于随机取向^[13]. 从扫描电镜上所观察到的结果与 XRD 数据符合很好. 而在图 3(d)

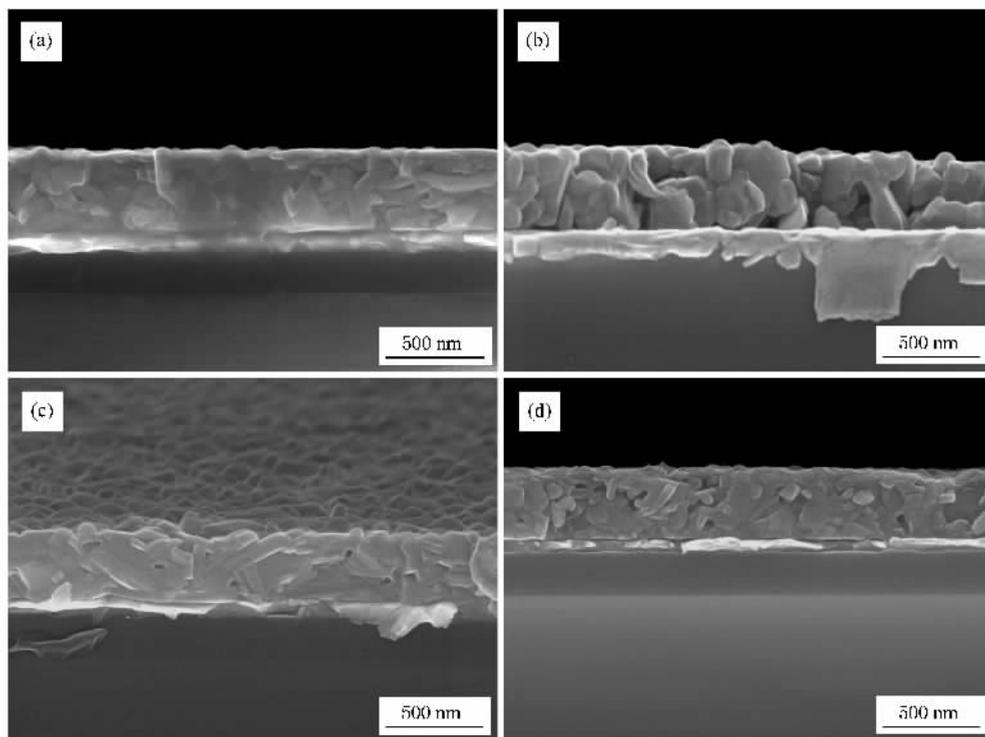


图3 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的 FSEM 截面形貌图像 (a) $p_{O_2} = 10^{-4}$ atm (b) $p_{O_2} = 0.1$ atm (c) $p_{O_2} = 1$ atm, (d) $p_{O_2} = 3$ atm

中可以看到存在很多小颗粒晶粒嵌在薄膜中.

薄膜的晶粒形貌由晶粒成核和生长两方面决定. 对于层状钙钛矿结构, 晶粒沿 a 轴方向的生长速度快于 c 轴^[17,18]. 0.1 atm 气压下薄膜晶粒形貌主要由晶粒生长决定, 因此薄膜是由 a 轴取向晶粒构成; 另一方面, 高压条件下增大了结晶驱动力 (ΔG_v), 由如下公式得出成核势垒降低^[19]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^2}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta). \quad (2)$$

此时薄膜晶粒形貌主要由晶粒成核决定, 并且 c 轴取向的成核势垒最低, 从而高压更易促进 c 轴取向晶粒成核, 成核后晶粒延续 c 轴取向生长, 因此在高压下薄膜由 c 轴取向晶粒构成. 而在中间气压, 这里是在 1 和 3 atm 气压下, 薄膜由介于两种取向之间的随机取向晶粒构成.

3.3. 铁电性能

图 4 为不同氧气压下退火后的 BLT 薄膜在外加电场强度为 390 kV/cm 下的极化-电场强度 ($P-E$) 曲线. 当退火气压为 10^{-4} atm 时, BLT 薄膜的剩余极化 P_r 值为 $5.9 \mu\text{C/cm}^2$, 矫顽场强 E_c 为 118.6 kV/cm . 该气压下所得的 P_r 值较小和 E_c 值较大, 这是由前面 XRD 和拉曼光谱分析得出的薄膜晶化不充分所致. 当退火气压增加到 0.1 atm 时, 薄膜具有最大 P_r 值 $17.8 \mu\text{C/cm}^2$ 和最小 E_c 73.6 kV/cm . 由前面分析可知, 0.1 atm 氧气压下退火后的薄膜具有最大的正交化值, 而较大的正交化度意味着较强的铁电性能^[20]. 同时, 该条件下薄膜的 (200) 峰强度最大, 具有 a 轴择优取向. 所以在 0.1 atm 氧气压下, 薄膜获得最好的铁电性能. 当气压继续增大到 3 atm 时, 薄膜 P_r 值减小, E_c 值增大, 铁电性能退化. 这是由于在高压下退火时, 一方面薄膜晶化度下降, 另一方面薄膜中出现了很多小颗粒晶粒所致. 对于一种给定的铁电材料, 矫顽电场与晶粒大小相关. 低的矫顽电场意味着大的晶粒尺寸, 高的矫顽电场意味着小的晶粒尺寸^[21].

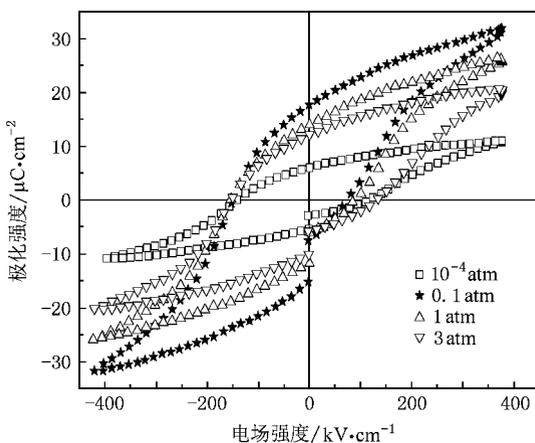


图 4 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的 $P-E$ 曲线

图 5 是不同氧气压下退火后的 BLT 薄膜在外加电场为 130 kV/cm 频率为 100 kHz 的双极方波下经 10^9 次循环后的疲劳特性. 当退火气压为 10^{-4} atm 时, 薄膜的归一化剩余极化 P_r 强度(疲劳后的剩余极化 P_r 与初始值的比值)比其他气压下退火薄膜的该值下降快, 经 10^9 次循环后仅保持初值的 68% . 当退火气压为 0.1 atm 时, 薄膜归一化 P_r 值经 10^9 次循环后为 90% , 表现出良好的抗疲劳特性. 因此,

薄膜晶化度也同样影响了其疲劳特性. 另外, 10^{-4} atm 氧气压为缺氧气氛, 在该条件下退火后薄膜易出现氧空位, 而氧空位是对剩余极化没有贡献的电荷陷阱, 在多次翻转后易造成铁电畴钉扎, 从而降低薄膜抗疲劳性能^[22]. 而 3 atm 氧气压为过氧气氛, 在该条件下退火后薄膜会出现铁电-非铁电相, 这种相变也表现为正交化度的降低. 正是由于非铁电相的出现导致高氧压退火后的薄膜剩余极化下降较快^[9, 23].

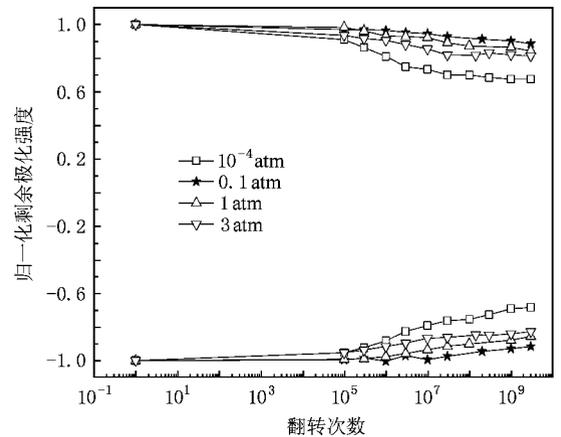


图 5 经不同氧气压退火后 BLT 薄膜的疲劳特性

4. 结 论

采用 sol-gel 法在 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{p-Si}(100)$ 衬底上制备了 BLT 铁电薄膜, 研究了在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同退火气压 (p_{O_2} : 10^{-4} — 3 atm) 对薄膜微观结构和电学性能的影响. 发现薄膜的晶化度、微观形貌、铁电性能均受退火氧气压的影响. XRD 和拉曼光谱结果表明在 10^{-4} 和 3 atm 氧气压下退火的薄膜的晶化度明显降低. 在 0.1 和 1 atm 氧气压下退火的薄膜的晶化良好. 同时, XRD 结果表明 10^{-1} atm 氧气压下退火的薄膜具有 a 轴择优取向, 表明该气压下薄膜晶粒更易于沿 (200) 方向生长, 使得 BLT 薄膜更易于沿 (200) 取向晶化. FSEM 截面形貌显示 0.1 atm 氧气压下退火的薄膜由与 a 轴取向相对应的柱状晶粒构成, 1 atm 氧气压下退火的薄膜由与随机取向相对应的斜杆状晶粒构成. 薄膜的微观结构最终影响了其铁电性能. 0.1 atm 氧气压下退火的薄膜具有最大的剩余极化值 ($P_r = 17.8 \mu\text{C/cm}^2$) 和最小的矫顽场强 ($E_c = 73.6 \text{ kV/cm}$), 以及良好的抗疲劳特性.

- [1] Scott J F , Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Mathews S , Ramesh R , Venkatesan T , Benedetto J 1997 *Science* **276** 238
- [3] Ramesh R , Luther K , Wilkens B , Hart D L , Wang E , Trascon J M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1505
- [4] Simoes A Z , Pianno R F C , Ries A , Varela J A , Longo E 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 084106 – 1
- [5] Fuierer P , Li B 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 299
- [6] Park B H , Kang B S , Bu S D , Noh T W , Lee J , Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [7] Sun C L , Chen S Y , Chen S B , Chin A 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1984
- [8] Hardy A , Nelis D , Vanhoyland G , van Bael M K , van den Rul H , Mullens J , van Poucke L C , D 'Haen J , Goux L , Wouters D J 2005 *Thin Solid Films* **492** 105
- [9] Escote M T , Pontes F M , Leite E R , Longo E , Jardim R F , Pizani P S 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2187
- [10] Kijima T , Kawashima Y , Idemoto Y , Ishiwara H 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L1164
- [11] Tokumitsu E , Miyasako T A , Senoo M 2005 *J. Euro. Ceram. Soc.* **25** 2277
- [12] Rouquette J , Haines J , Bormand V , Pintard M , Papet Ph , Astier R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 214102
- [13] Li J , Yu J , Peng G , Wang Y B , Zhou W L 2007 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40** 3788
- [14] Tomar M S , Melgarelo R E , Hidalgo A , Mazumder S B , Katiyar R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 341
- [15] Tan C B , Zhong X L , Wang J B , Liao M , Zhou Y C , Pan W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6084 (in Chinese) [谭丛兵、钟向丽、王金斌、廖 敏、周宜春、潘 伟 2007 物理学报 **56** 6084]
- [16] Lee H N , Hesse D , Zakharov N , Gösele U 2002 *Science* **296** 2006
- [17] Choi J H , Lee JY , Kim Y T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2933
- [18] Chen Y C , Sun Y M , Lin C P , Gan J Y 2004 *J. Cryst. Growth* **268** 210
- [19] Schwartz R W 1997 *Chem. Mater.* **9** 2325
- [20] Du C L , Zhang S T , Cheng G X , Lu M H , Gu Z B , Wang J , Chen Y F 2005 *Physica B* **368** 157
- [21] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [22] Qiang F , Zhu J , Mao X Y , Chen X B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5422 (in Chinese) [羌 锋、朱 骏、毛翔宇、陈小兵 2005 物理学报 **54** 5422]
- [23] Park J , Nam K , Lee J , Park G 2004 *Ceram. Inter.* **30** 1553

Effect of annealing pressure on the structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films^{*}

Li Jian-Jun[†] Yu Jun Li Jia Yang Wei-Ming Wu Yun-Yi Wang Yun-Bo

(Department of Electronic Science and Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 17 June 2008 ; revised manuscript received 20 July 2008)

Abstract

The effect of annealing pressure on the structure and ferroelectric properties was investigated for $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) thin film prepared on Pt/TiO₂/SiO₂/p-Si(100) substrate by sol-gel method. The amorphous film samples were annealed at 750 °C for 30 min under oxygen pressures varying from 10⁻⁴ to 3 atm. Then the structure, crystallization degree, and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and field-emission scanning electron microscope (FSEM) to clarify the effect of annealing pressure on the structure of the film. The XRD and Raman spectroscopy results showed a clear decreasing of the crystallization degree of the film annealed under oxygen pressures of 10⁻⁴ and 3 atm. FSEM results showed different growth orientations of grains under different oxygen pressures. The structure of the BLT film was revealed to affect their ferroelectric properties. The largest remanent polarization of 17.8 μC/cm² with the coercive field of 73.6 kV/cm and good fatigue property were obtained for the film annealed under oxygen pressure of 0.1 atm.

Keywords : $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ferroelectric properties, sol-gel, orthorhombicity

PACC : 7755, 8140, 7780, 7780F

^{*} Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90407023).

[†] E-mail : jjlhust@yahoo.com.cn