

微结构对 Eu 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜铁电性能的影响*

吕业刚^{1)2)†} 梁晓琳¹⁾ 谭永宏¹⁾ 郑学军²⁾ 龚跃球²⁾ 何林²⁾

1) (湖南科技学院电子工程系, 永州 425100)

2) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2010年5月9日收到; 2010年6月13日收到修改稿)

采用金属有机物分解法在 $\text{Pv}/\text{Ti}/\text{Si}(111)$ 基底上制备了退火温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Eu}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BET) 铁电薄膜, 并对其结构及铁电性能进行了测试, 再使用扫描探针显微镜对 BET 薄膜的电畴翻转进行了实时观测. BET 薄膜 c 畴发生 180° 畴变的最小电压为 $+6\text{ V}$, 而 r 畴由于其高四方性, 即使极化电压增至 $+12\text{ V}$ 也不会发生翻转. 薄膜的铁电性主要源于 c 畴的极化, 随着退火温度的升高, c 畴的区域面积增加, BET 薄膜的剩余极化强度随之增大. 退火温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 BET 薄膜剩余极化强度达到 $84\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

关键词: 铁电薄膜, 电畴翻转, 扫描探针显微镜

PACS: 77.55.fv, 75.70.Kw, 68.37.Pa

1. 引言

钛酸铋(BTO)是一种典型的铋层状钙钛矿铁电体,因其无污染又有很低的矫顽场、高的介电常数及居里温度而被广泛应用于非挥发随机存储、压电及光电等器件^[1].虽然较低的剩余极化强度制约了BTO的应用,但随着掺杂技术的不断发展和完善,使得掺杂BTO的铁电性能得到了大幅度提高.在以往的研究中,将 Nd^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} 和 Ce^{3+} 等掺杂离子来取代 BTO 中的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层或 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 钙钛矿结构单元中的 Bi^{3+} 离子,使得掺杂 BTO 的铁电、抗疲劳等性能得到了明显的改善^[2-6].例如 Chon 等^[7]报道的掺 Nd 的 BTO 薄膜,其剩余极化强度达到了 $100\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$,且在 6.5×10^{10} 次极化翻转下没有出现疲劳现象.

一方面,铕(Eu)掺杂的 BTO, $\text{Bi}_{(4-x)}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BET) 薄膜表现出较好的铁电性能和较好的抗疲劳性能^[8],因此研究 BET 薄膜的制备工艺为其进一步开发成为铁电器件具有指导意义.另一方面,薄膜的铁电性能由电畴在外加电场作用下的结构演化及运动决定,因此纳米尺度下的电畴翻转对 BET 薄

膜应用于铁电存储等器件至关重要.观测畴结构强而有力的手段有扫描探针显微镜(SPM),其压电响应模式已成为国际上研究铁电现象的一种标准方法,如畴的动态演化、疲劳、相变等^[9-12].本文首先采用金属有机物分解(MOD)法制备退火温度分别为 600 , 650 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 BET 铁电薄膜,再利用 X 射线衍射(XRD)仪和铁电分析仪分别对其结构和铁电性能进行测试,最后采用 SPM 的压电响应模式实时观测不同极化电压下的 BET 薄膜电畴翻转.从 XRD 图谱的角度分析了 BET 薄膜的铁电性能随退火温度的变化趋势.根据这种变化趋势,再从电畴翻转的角度推测不同退火温度下的 BET 薄膜的电畴结构分布.这一电畴结构分布与由实验得到的 BET 薄膜铁电畴结构分布图相一致,从而进一步验证了本文结论的正确性.本文的结果对提高 BET 薄膜纳米尺度铁电畴的物性认识及掺杂 BTO 薄膜的器件设计有重要的意义.

2. 实验

按 $3.15:0.85:3$ 的比例分别称取醋酸铋 $[\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]$ 、醋酸铕 $[\text{Eu}(\text{COOCH}_3)_3]$ 和钛酸四丁

* 湖南永州市科技局(批准号:永科发[2009]20号)资助的课题.

† E-mail: lvyegang@163.com

酯[$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]作为原料,以乙二醇甲醚和乙酰丙酮为溶剂配制出 BET 前驱体溶液.再称取过量 10% 的醋酸铋加入前驱体溶液,以补偿热处理过程中铋的挥发损失.放置一周待其充分反应后,前驱体溶液变得透明并呈浅黄色.采用旋转涂膜法在 Pt/Ti/Si(111) 基底上制备 BET 薄膜,匀胶机转速为 4000 r/min,匀胶时间为 30 s.将制备的湿膜放入 400 °C 的炉内 5 min,使有机溶剂挥发,有机物分解.重复上述涂膜和烘干过程 7 次,得到膜厚约为 300 nm 的 BET 薄膜.为了有效抑制 Bi 和 O 元素的挥发,进而保持 BET 薄膜的组分比例,在氧气氛围中采用快速热处理技术.从室温以 10 °C/min 的升温速率升至设定的退火处理温度(600, 650 和 700 °C),并保温 400 s 以促进晶粒生长,随后将样品迅速取出退火炉,让其冷却至室温.每次涂膜和烘干的工艺参数都保持一致,这样制备出的铁电薄膜才会有好的均一性能.为确定 BET 薄膜晶体生长取向是择优取向还是随机取向,我们制备了 BET 粉末.首先将先前配置的 BET 前驱体溶液放入烤箱中烘干,再将烘干后的浅黄色颗粒放入退火炉中在 700 °C 温度下退火 1 h,得到了白色的纳米尺度 BET 粉末.

在测试中,首先使用 XRD 仪(X'Pert PRO, 荷兰),在扫描速度为 10°/min,管压为 40 kV,管流为 10 mA 的条件下对 BET 铁电薄膜进行扫描,得到它的 XRD 谱图;再采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 型号 LEO-1530),在电压为 20 kV,电流为 1 nA 的条件下对 BET 薄膜进行扫描,得到它的表面形貌及截面图.利用 Precision Workstation 铁电分析仪测试 BET 薄膜的铁电性能;最后采用美国 Veeco 公司生产的 DI MultMode/NS-4 型 SPM 的压电响应模式,将振幅为 1 V,频率为 30 kHz 的交流信号 $V_{ac} = V_0 \sin(\omega t)$ 作为采样信号施加到 SPM 探针与样品底电极之间,来获得 BET 薄膜的表面形貌图及压电响应像.

3. 结果与讨论

图 1 中曲线 a—d 分别对应粉末,600 °C,650 °C 及 700 °C 退火的 BET 铁电薄膜的 XRD 谱图.由图 1 可以看出,铋层状钙钛矿结构特征峰(117)均已出现,因此制备的 BET 薄膜形成了典型的铋层状钙钛矿结构.不同退火温度 BET 薄膜的衍射峰位置相同,高度相近,且 Eu 掺杂没有改变 BTO 的基本结构(BTO 薄膜的 XRD 谱图参照文献[13]).与 BET 粉

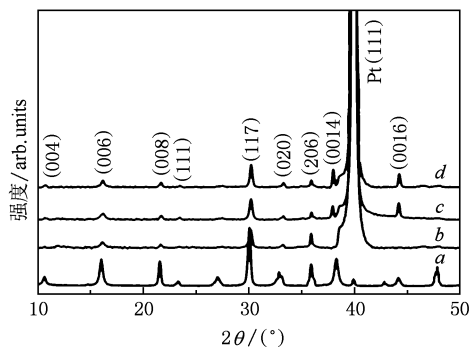


图 1 BET 铁电薄膜 X 射线衍射谱图 曲线 a, b, c, d 分别对应粉末,600 °C,650 °C 和 700 °C 退火的 BET 铁电薄膜

末的 XRD 谱图比较可知,所制备的 BET 薄膜结构是多晶的,不具有择优取向.从图 1 还可以看出,随着退火温度的升高,衍射峰变得更尖锐,结晶程度更高,因此晶粒随着退火温度的升高而增大.600 °C 退火的薄膜没有出现衍射峰(0014)及(0016),而衍射峰(117)的相对强度在不同退火温度下基本上保持不变.由图 1 中曲线 c 和 d 可知,衍射峰(0014)相对强度随着退火温度的升高而增强.也就是说,随着退火温度的升高,BET 薄膜越趋向沿 c 轴取向.700 °C 退火的 BET 薄膜 c 轴取向程度最高,沿 c 轴取向的晶粒最多. Eu^{3+} 离子可以在 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 钙钛矿结构单元层或者沿 c 轴方向交替排列的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中取代 Bi^{3+} 离子.如果 Eu^{3+} 仅仅取代 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 钙钛矿结构单元中的 Bi^{3+} 离子,薄膜会出现焦绿石相^[14].从图 1 可以看出,制备的 BET 薄膜 XRD 谱图中并没有出现焦绿石相.这说明掺杂的 Eu^{3+} 离子既取代了 BET 薄膜中处于 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层的部分 Bi^{3+} 离子,也取代了 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 钙钛矿单元结构的部分 Bi^{3+} 离子. Eu^{3+} 离子取代 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 层的 Bi^{3+} 离子后, Eu^{3+} 离子与 O^{2-} 离子 2p 的轨道杂化较弱,这就会间接影响 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,因此 c 轴取向程度越高越有利于样品的铁电性能^[15,16].700 °C 退火的 BET 薄膜沿 c 轴取向的程度最高,可以预测它的铁电性能最好,而 650 °C 退火的 BET 薄膜居其次.

图 2 为不同退火温度下 BET 薄膜的表面形貌及 700 °C 退火的薄膜截面图.可以看出,制备的 BET 薄膜晶粒均匀致密,结晶状态良好,没有出现孔洞.

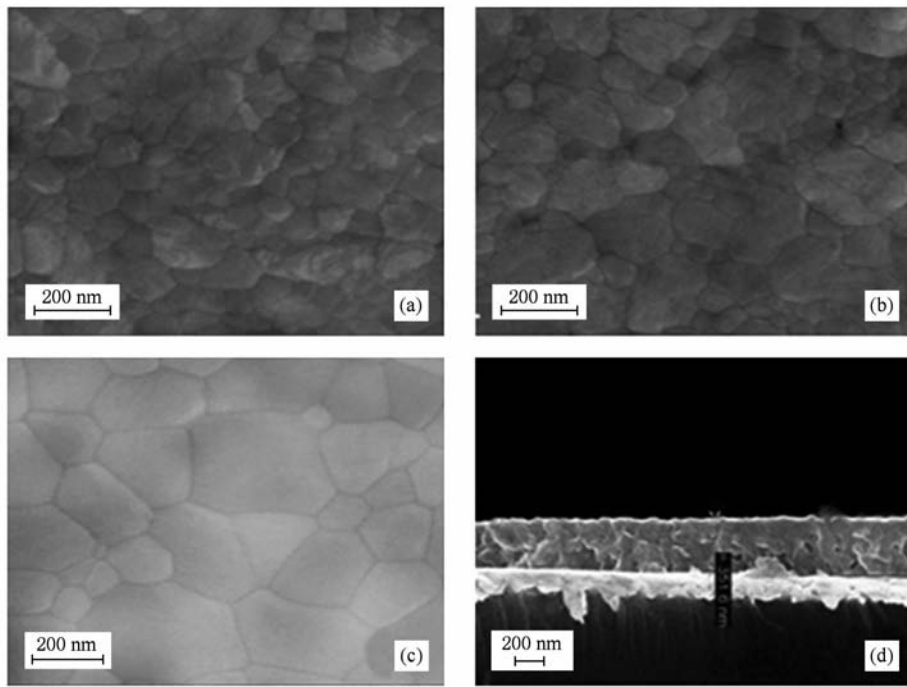


图2 退火温度分别为(a)600 °C, (b)650 °C, (c)700 °C的BET薄膜SEM像及(d)700 °C膜的截面图

700 °C退火的薄膜表面平整、光滑,而600 °C和650 °C退火的薄膜表面相对较粗糙.晶粒随着退火温度的升高而增大,这与前面XRD谱图分析的结果相一致.从图2(d)可以看出,700 °C退火的BET铁电薄膜厚度约为300 nm.

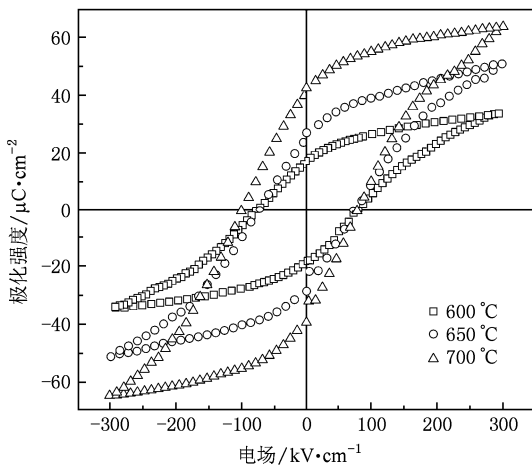


图3 BET铁电薄膜的电滞回线

图3为BET薄膜的电滞回线.如图所示,在300 kV/cm的电场下,薄膜的极化强度达到了饱和.剩余极化强度随着退火温度的升高而增大:在600 °C,650 °C和700 °C退火的BET薄膜,它们的剩余极化强度分别为35,56及84 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.即700 °C退火的

BET薄膜的剩余极化强度最大,这与前面XRD谱图分析的结果相一致.但退火温度不能过高,否则会导致BET薄膜内大量铋和氧元素挥发,引起BET薄膜组分偏析,使得薄膜内铁电相的含量降低,进而导致剩余极化强度减小^[17].

铁电薄膜作为高密度存储载体材料,其稳定性取决于单个晶粒的翻转行为.将极化方向垂直膜平面并指向上电极的电畴定义为 c^+ 畴,极化方向垂直膜平面并指向下电极的电畴定义为 c^- 畴,而极化方向平行膜平面以及在膜平面内外都有极化的电畴都定义为 r 畴.图4(a)和(b)分别是BET薄膜单个晶粒的表面形貌和初始铁电畴结构分布图.图中白衬度表明此电畴的方向是垂直膜平面并指向上电极的方向,即 c^+ 畴;黑衬度电畴的方向与白衬度电畴的相反,即 c^- 畴.灰色衬度是在与膜平面垂直方向上无极化强度的电畴,为方便讨论,将它统一归于 r 畴^[18].如图4(a)所示,用“+”标识的晶粒,其压电响应像图4(b)左上侧是黑衬度,右上侧是白衬度,下侧是灰衬度,可知该晶粒对应的畴结构为 $c^- - c^+ - r$ 畴.对晶粒施加时间为30 s的+4 V的直流电压,得到其压电响应像(如图4(c)).晶粒在压电响应像上的衬度颜色并没有发生变化:左上侧、右上侧、下侧仍然分别是黑衬度、白衬度和灰衬度.这说明晶粒的电畴没有发生翻转,所以+4 V的直流电

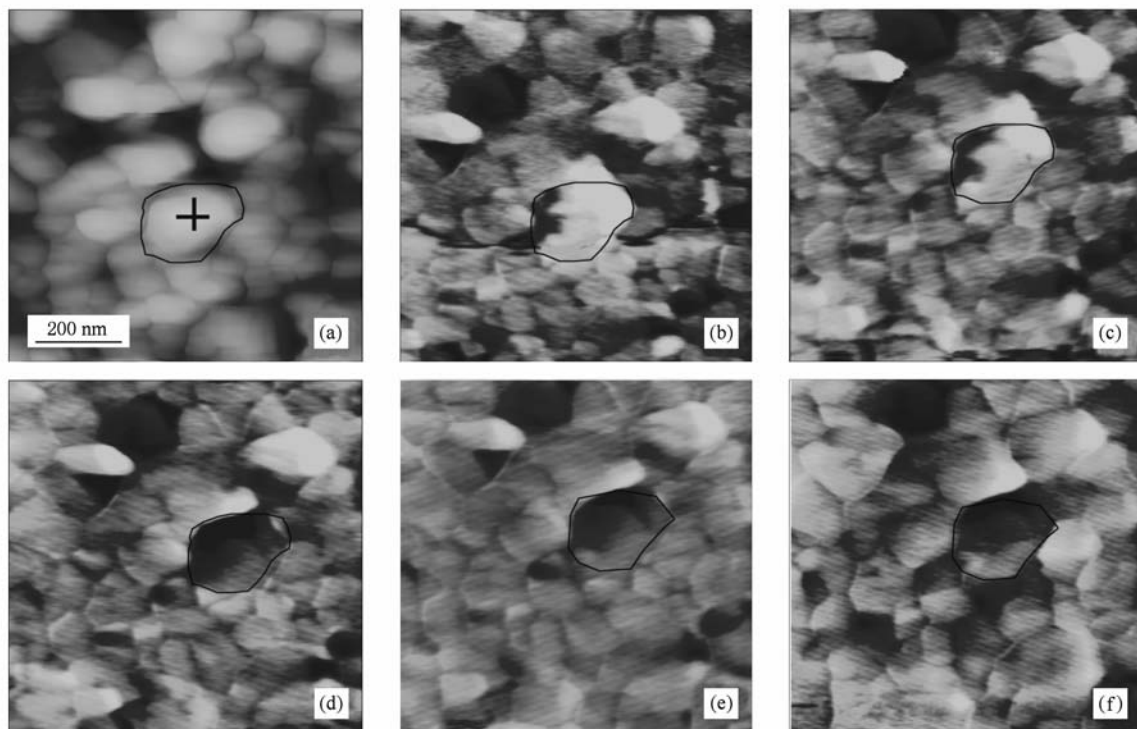


图4 BET薄膜的晶粒(“+”标识)在不同电压下的电畴翻转 (a)表面形貌图,(b)初始的压电响应像,(c)—(f)为晶粒在+4,+6,+10,+12 V直流电压极化下压电响应像

压不足以使电畴发生翻转. 对该晶粒再施加时间为30 s的+6 V直流偏置,得到图4(d). 由图可见,该晶粒压电响应像的衬底颜色发生了明显的变化:右上侧白色的衬底变成黑色. 这是因为该晶粒的电畴发生了翻转,由初始的 $c^- - c^+ - r$ 畴翻转成 $c^- - r$ 畴. 这一翻转行为是在外加电压+6 V下实现的,所以使 c 畴发生 180° 畴变的驱动电压为+6 V. 在此晶粒上继续施加时间为30 s的+10 V电压,得到如图4(e)所示的压电响应像. 该晶粒的畴结构仍然为 $c^- - r$ 畴,即 r 畴没有翻转成 c^- 畴. 与图4(d)相比较,+10 V的直流偏置使得沿着晶粒下晶界区域的衬底变亮了,说明 r 畴极化矢量中的平行膜平面方向的极化分量向着 c^+ 畴方向的极化分量翻转,这与外加电场的方向是相反的. Anbusathaiah等^[11]报道了铁电薄膜的晶界不但可以阻止畴壁的运动,而且还可以使与外加电场方向相反的电畴成核. 随着外加电压的升高,晶粒上半部分的电畴向着外加电场方向翻转,而在晶粒下晶界反向成核的电畴不断扩张长大,以至于在外加电压为+12 V时,压电响应像上的衬底变得更亮,并且变亮的区域进一步扩大(见图4(f)). 晶粒的 r 畴在+12 V的直流偏置下,仍没有翻转成 c^- 畴,这与 PbTiO_3 铁电薄膜的 a 畴翻转

情况相似^[19]. 这可能是由于BET薄膜的高四方性而导致较大的与膜平面平行的内应力,使得 r 畴的翻转受到抑制^[19,20],因此很难完成对BET薄膜的 r 畴区域进行“写”操作. 值得注意的是,图4(c)—(f)都是对“+”标记的晶粒采用定点脉冲极化而得到的压电响应像. 而在图4(e)和(f)中,“+”标记晶粒的周围有多个畴发生了变化,这是由于数次定点脉冲极化后出现了漂移,由此导致了面极化的效果. 由于压电响应图像上“+”标记畴的四周都有变化,因此可以断定,尽管定点极化产生漂移,外加的极化电压仍然作用于“+”标记的晶粒上.

在薄膜的铁电性能测试中,对薄膜施加一个沿垂直膜平面方向上的外加电场,从而得到薄膜的极化强度随着外加电场的变化曲线,即电滞回线(如图3所示). 在300 kV/cm的外加电场下,BET薄膜的极化强度达到了饱和. 从截面图(如图2(d)所示)得到BET薄膜的厚度约为300 nm,从而可以计算出施加在薄膜上的饱和电压约为9 V. 该电压足以使得薄膜的 c 畴发生翻转,而 r 畴几乎不会翻转. 所以薄膜的剩余极化强度主要取决于在6 V电压下就发生翻转的 c 畴,而不是 r 畴. 700 °C退火的薄膜剩余极化强度最大,因此可以推测它的 c 畴区域面

积比 600 °C 和 650 °C 退火的薄膜要大, r 畴的区域面积要小. 为了验证这一结果, 在不同退火温度下的 BET 薄膜任选一 800 nm × 800 nm 的区域, 采用 SPM 压电响应模式进行成像, 得到铁电畴结构分布图 (如图 5 所示). c 畴和 r 畴的区分比较明显, 在图 5 (a) 中, “I” 标示的区域为 r 畴, “II” 标记的区域为 c 畴. 可以明显看出, 600 °C 退火的薄膜 r 畴区域面积最大, 而 700 °C 退火的薄膜 c 畴区域面积最大. 随

着退火温度的升高, c 畴区域所占的面积越来越大, 对垂直膜平面方向上的铁电性能的贡献越来越大, 因此剩余极化强度也就越来越大. 这与前面 XRD 谱图分析及铁电测试的结果相一致. 值得注意的是, 所研究的薄膜的厚度均在纳米尺度, 畴的区域面积在一定程度上代表了此畴所占薄膜的体积. 也就是说, 畴的区域面积越大, 那么它在膜内所占的体积分数也就越大.

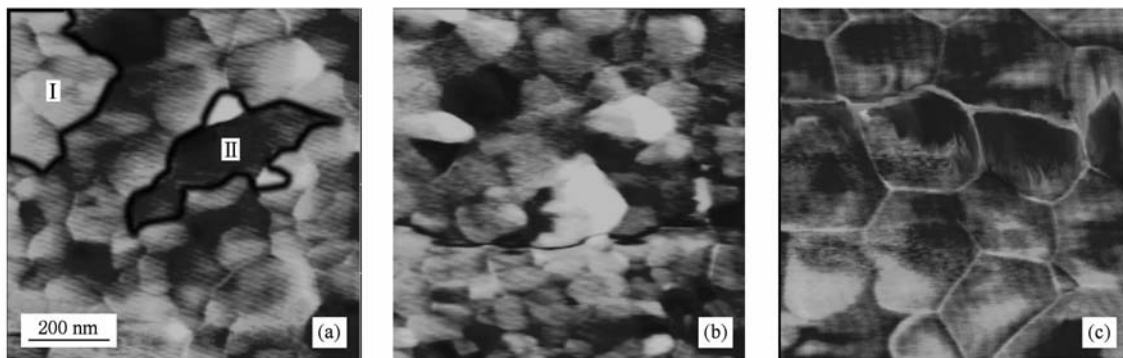


图 5 不同退火温度下 BET 薄膜铁电畴结构分布图 (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C

4. 结 论

本文采用 MOD 法在 Pt/Ti/Si(111) 基底上制备了退火温度分别为 600 °C, 650 °C 和 700 °C 的 $\text{Bi}_{3.15}\text{Eu}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜. 制备的 BET 薄膜形成了铋层状钙钛矿结构, 并且没有出现焦绿石相. 剩余极化强度随着退火温度的升高而增大, 退火温度为 700

°C 的 BET 薄膜剩余极化强度达到 $84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 使用 SPM 的压电响应模式实时观察了 BET 薄膜的电畴翻转. BET 薄膜 c 畴发生 180° 畴变的最小电压为 +6 V, 而 r 畴由于其高四方性, 即使极化电压增至 +12 V 也不会发生翻转. 薄膜的铁电性主要源于 c 畴的极化, 随着退火温度的升高, c 畴的区域面积增加, BET 薄膜的剩余极化强度随之增大.

- [1] Funakubo H, Watanabe T, Kojima T, Sakai T, Noguchi Y, Miyayama M, Osada M, Kakihana M, Saito K 2003 *J. Cryst. Growth* **248** 180
- [2] Lee H N, Hesse D, Zakharov N 2002 *Science* **296** 2006
- [3] Zhong X L, Wang J B, Zheng X J, Zhou Y C, Yang G W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5661
- [4] Wu Y Y, Wang X H, Li L T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037701
- [5] Fu C, Huang Z, Li J, Guo D 2008 *Sci. China Ser. E* **51** 1439
- [6] Wu X M, Chen H, Zhai Y, Lu X M, Liu Y F, Zhu J S 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036802
- [7] Chon U, Jang H M, Kim M G, Chang C H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 087601
- [8] Lim K T, Kim K T, Kim D P, Kim C 2004 *Thin Solid Films* **447** 337
- [9] Liu H, Pu C H, Gong X G, Wang Z H, Huang H D, Li Y R, Xiao D Q, Zhu J G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6123 (in Chinese)
- [10] 刘洪, 蒲朝辉, 龚小刚, 王志红, 黄惠东, 李言荣, 肖定金, 朱建国 2006 *物理学报* **55** 6123
- [11] Zeng H R, Yu H F, Chu R Q, Li G R, Yin Q R, Tang X G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1437 (in Chinese) [曾华荣, 余寒峰, 初瑞清, 李国荣, 殷庆瑞, 唐新桂 2005 *物理学报* **54** 1437]
- [12] Anbusathaiah V, Nagarajan V, Aggarwal S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 132912
- [13] Wang L H, Yu J, Liu F, Zheng C D, Li J, Wang Y B, Gao J X, Wang Z H, Zeng H Z, Zhao S L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2590 (in Chinese) [王龙海, 于军, 刘峰, 郑朝丹, 李佳, 王耘波, 高峻雄, 王志红, 曾慧中, 赵素玲 2006 *物理学报* **55** 2590]
- [14] Tan C B, Zhong X L, Wang J B, Liao M, Zhong Y C, Pan W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6084 (in Chinese) [谭丛兵, 钟向丽, 王金斌, 廖敏, 周益春, 潘伟 2007 *物理学报* **56** 6084]

- [14] Oh Y N, Yoon S G 2005 *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **23** 1029
- [15] Yau C Y, Palan R, Tran K, Buchanan R C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 032907
- [16] Guo D Y, Wang Y B, Yu J, Gao J X, Li M Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5551 (in Chinese) [郭冬云、王耘波、于军、高俊雄、李美亚 2006 物理学报 **55** 5551]
- [17] Zheng X J, He L, Zhou Y C, Tang M H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252908
- [18] Kelman M B, Schloss L F, McIntyre P C, Hendrix B C, Bilodeau S M, Roeder J F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1258
- [19] Chen X, Zhu W, Tan O K, Yao X 2002 *Mater. Chem. Phys.* **75** 90
- [20] Cheng S Y, Ho N J, Lu H Y 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 3721

Effect of microstructure on the ferroelectric properties of Eu-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin film*

Lü Ye-Gang^{1)2)†} Liang Xiao-Lin¹⁾ Tan Yong-Hong¹⁾ Zheng Xue-Jun²⁾ Gong Yue-Qiu²⁾ He Lin²⁾

1) (Department of Electronic Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425100, China)

2) (Faculty of Material and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 9 May 2010; revised manuscript received 13 June 2010)

Abstract

Eu-doped bismuth titanate $\text{Bi}_{3.15}\text{Eu}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BET) ferroelectric thin film was prepared on the Pt/Ti/Si(111) substrates by metal-organic decomposition (MOD) at different annealing temperatures of 600 °C, 650 °C and 700 °C. The structure and ferroelectric properties of BET thin film were analyzed. The nanoscale domain switching was investigated by scanning probe microscopy (SPM) via direct observation. When the polarizing voltage increases to +6 V, the ferroelectric *c*-domain suffers 180° domain switching. The ferroelectric *r*-domain can not be reversed due to its highly tetragonal structure even if the polarized voltage value increases to +12 V. The ferroelectric properties of the BET thin films are dependent on the polarization of ferroelectric *c*-domain. With the increasing annealing temperature, the area of *c*-domain becomes larger, and the remnant polarization (2Pr) values of BET films increase. The value of 2Pr reaches 84 $\mu\text{C}/\text{cm}$ for BET thin film annealed at the temperature of 700 °C.

Keywords: ferroelectric thin film, domain switching, scanning probe microscopy

PACS: 77.55. fp, 75.70. Kw, 68.37. Pa

* Project supported by the Yong Zhou Science and Technology Bureau, Hunan Province of China (Grant No. [2009, No. 20]).

† E-mail: lvyegang@163.com