

脉冲激光淀积 BaTiO_3 薄膜的 介电与铁电特性^{*}

刘彦巍¹⁾ 张道范²⁾ 李春苓¹⁾ 周岳亮¹⁾ 崔大复¹⁾ 朱 镛²⁾ 陈正豪^{1)†}

¹⁾(中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100080)

²⁾(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1996 年 7 月 4 日收到; 1996 年 8 月 9 日收到修改稿)

用脉冲激光淀积方法在 SrTiO_3 衬底上制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (铁电/超导) 双层膜, X 射线分析表明 BaTiO_3 薄膜是高度 c 取向的. 对 BaTiO_3 薄膜的介电和铁电性能进行了实验研究. 观察到铁电薄膜特有的电滞 线和蝶型 $C-V$ 曲线, 薄膜呈现出较好的铁电性, 在铁电随机存储等领域有重要的应用前景.

PACC: 6855; 7755; 7780

1 引 言

铁电薄膜在高密度动态存储器和非易失性(nonvolatile)铁电随机存储器(FRAM)领域的应用前景使其得到了越来越多的重视和研究. BaTiO_3 (BT) 是钙钛矿结构的铁电晶体, 同时还具有优良的电光性能和非线性光学效应, 因而 BT 薄膜不仅具有普通铁电薄膜的特点, 而且在微电子器件、光电器件、非线性光学元件和光波导等应用领域有其独特的优点^[1-3]. 为此, 人们采用各种方法, 诸如磁控溅射(sputtering)、金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)、溶胶-凝胶(sol-gel)、分子束外延(MBE)和脉冲激光淀积(PLD)等方法来制备 BT 薄膜. 其中 PLD 方法由于具有可在氧气气氛中原位生长薄膜、保持靶材料的化学配比和成膜速率快等优点而被认为是制备多组分氧化物薄膜的最好方法之一. 文献[1—5]报道已用 PLD 方法制备出了不同结构的 BT 薄膜. 值得注意的是由于 BT 的微观结构决定了其电学、光学特性显著的各向异性, 因而在许多应用领域都要求 BT 薄膜具有合适的生长取向. 我们发现可以通过改变 PLD 的沉积条件来影响 BT 薄膜的结构, 实现择优取向生长^[6]. 本文报道用 PLD 方法在 SrTiO_3 (STO) 衬底上制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) (铁电/超导) 双层膜, 并采用自制的、具有特色的测量设备, 对 BT 薄膜的铁电特性进行了测试和分析. BT/YBCO 双层膜可以说是研制优良铁电功能薄

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

膜的基本结构.YBCO 膜在室温下是金属化的,可作为 BT 膜的下电极.同时 YBCO 晶格常数与 BT 失配小,有利于 BT 的外延生长.如果直接采用 Pt 和 Al 等金属膜作下电极,将不能在其上获得外延 BT 膜,而只能形成多晶甚至无定形膜,以至带来一系列膜的易老化、疲劳、击穿强度低等问题,从而降低使用价值.这就是我们研制 BT/YBCO 双层膜的目的.

2 薄膜制备及结构分析

我们的 PLD 淀积设备使用 308 nm 的 XeCl 准分子激光器(λ physik, LEXTRA 200),能量密度为 2 J/cm^2 ,脉冲重复频率为 6 Hz,激光脉冲宽度为 28 ns,靶材分别为 YBCO 陶瓷靶和 BT 单晶靶.基片为单晶 STO(100)基片,由 Si 加热器加热.淀积条件分别为:YBCO 层:基片温度为 780°C ,氧压为 16.8 Pa,1 大气压纯氧下退火,退火温度为 410°C ;BT 层:基片温度为 650°C ,氧压为 0.7 Pa,1 大气压纯氧下退火,退火温度为 400°C .在 YBCO 层沉积完成后,它的一部分被掩膜板挡住作为底电极引线使用.YBCO 和 BT 的厚度分别为 200—300 nm 和 400—600 nm.

对 BT/YBCO/STO 进行了 X 射线衍射分析.图 1 为 $\theta/2\theta$ 扫描图.从图 1 中可看到,除衬底外,只有 BT 的(00 l)和 YBCO 的(00 l)峰.图 1 内附图为 BT(002)峰的 ω 摇摆曲线,其半高全宽(FWHM)仅为 0.36° .图 2 为 BT(103)方向的 ϕ 扫描图,4 个峰相隔 90° ,且强度接近.以上结果说明 BT 和 YBCO 沿基片法线方向实现了很好的 c 向生长,无杂相和平面内(in-plane)偏向生长出现.

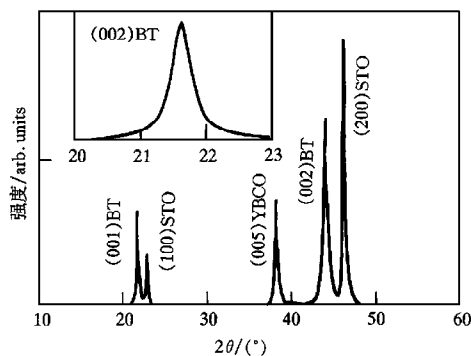


图 1 BT/YBCO/STO 的 X 射线衍射 $\theta/2\theta$ 扫描图
内附图为 BT(002)峰的 ω 摇摆曲线

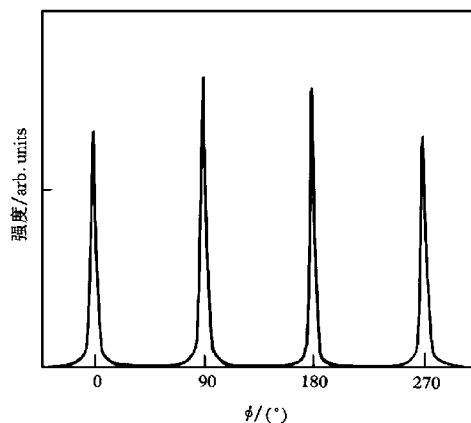


图 2 BT(103)方向的 ϕ 扫描图

3 介电与铁电性能

为了测量 BT 的介电、铁电性能,在样品表面蒸镀直径各为 0.5, 1 和 2 mm 的金电极,构成金属-铁电-超导(MFS)结构,如图 3 所示.

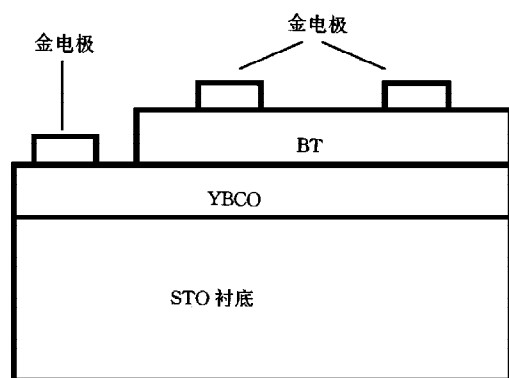


图3 薄膜电测量引线结构图

薄膜的介电性能通过测量该 MFS 结构的介电常数、损耗因子来表征. 使用 HP4274A 阻抗分析仪在室温、10 kHz 条件下测量的结果为介电常数 $\epsilon \approx 480$, 损耗因子 $D \leq 0.03$. 低的损耗因子表明了薄膜的结构致密, 漏电很小. 大的介电常数和小的漏电流对薄膜在存储器方面的应用有重要意义. BT 单晶的介电常数在 a 向约 4400, c 向约 130^[7], 我们得到的结果表明薄膜由于表面-界面应力和晶粒尺寸 (grain size) 效应等因素的影响^[8], 其介电性质与块材料有所不同. 这种不同还表

现在介电常数随温度的变化上. 铁电块材料在居里点附近伴随铁电-顺电相变出现介电反常, 介电常数有突变. BT 单晶的居里点约为 130℃. 我们测量了薄膜在室温至 200℃ 温度范围内的介电常数的变化, 其结果与块材料的比较如图 4 所示. 在块材料出现突变峰的附近, 薄膜并未出现大的变化. 以上结果显示铁电薄膜介电性能与块材料有大的差异, 这与文献中相关报道一致^[4,5].

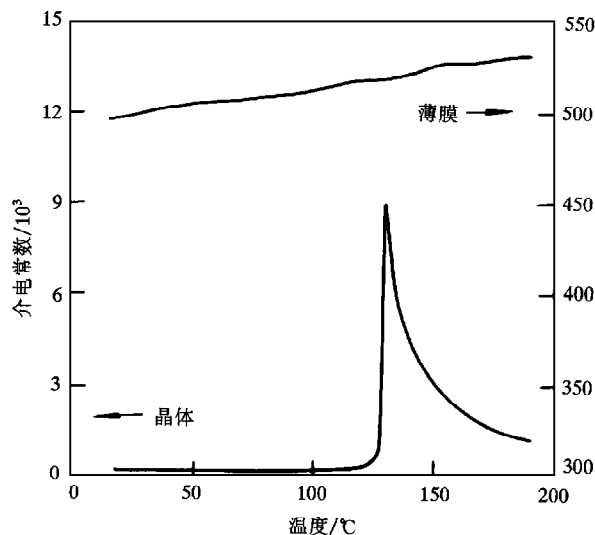


图4 薄膜和晶体的介电常数与温度关系的比较

薄膜的铁电性能通过测量其电滞线 ($P-E$ 曲线) 和电容-电压 ($C-V$) 关系来表征. 铁电材料电滞线是其铁电性的直接反映, 包含了铁电性能的主要参数. 传统的电滞线测量以 Sawyer-Tower 电路为基础. Sawyer-Tower 电路的一个主要缺点在于它不能把线性的电阻和电容特性从非线性的铁电电滞特性中分离出来^[9]. 这一点在测量薄膜特性时尤为突出. 由于厚度极小和有较大电导, 因此薄膜的电容电阻对其电滞线的影响要远大于

体材料,并且电容电阻的线性效应可能掩盖非线性电滞效应而产生假的“线”。为此,在测量薄膜电滞线时,我们采用了改进的具有线性补偿的测量电路。由于在薄膜测量中所加的电压很小,因而可以使用无法在晶体测量的高压范围内工作的电子电路来完成补偿,而避免使用现有的为晶体设计的补偿电路中的复杂元件。我们建立的测量装置的方框图如图 5 所示。通过选择适当的电阻电容组合,可产生与薄膜线性部分相对应的补偿信号,进而通过差分放大器减去薄膜的线性阻容效应。图 6 示出测得的该 MFS 结构的电滞线。从中可得出 BT 薄膜剩余极化 $P_r \geq 0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 自发极化 $P_s \geq 0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 $E_c \approx 20 \text{ kV}/\text{cm}$ 。线在不同电场方向上出现了不对称,其原因可能是该 MFS 结构在 M-F 界面和 F-S 界面的应力不同,以及在不同界面上可能出现的电荷积累差异所产生的不对称内电场对薄膜的影响^[10]。

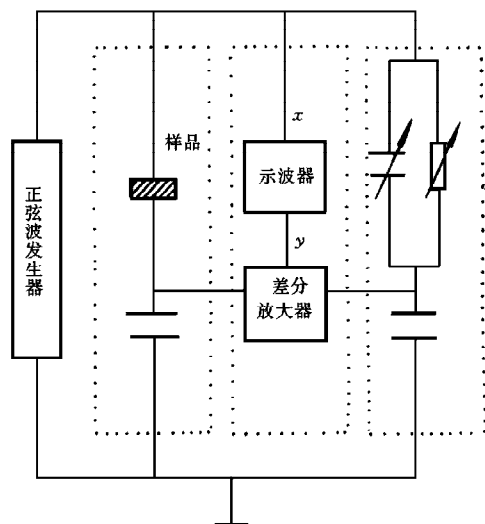


图 5 线性补偿的电滞线测量装置方框图

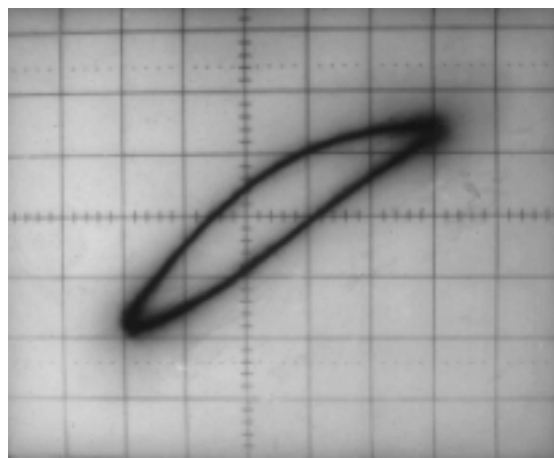


图 6 薄膜的电滞线图 横坐标每格为 $30 \text{ kV}/\text{cm}$; 纵坐标每格为 $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

薄膜的电容-电压关系(C-V)使用具有直流偏置测量功能的 HP4275A 阻抗分析仪测量。所加直流偏压值由手动设置,从负最大值逐渐增至正最大值,而后再进行逆向扫描。测量电容时,所加交流信号为 400 kHz , 10 mV 的小信号。测量结果如图 7 所示。样品的 C-V 曲线呈现出铁电材料特有的蝶形。在两个扫描过程中电容出现最大值时的电场对应于矫顽场强。在这里也能看到该 MFS 结构的电性质在相反电场方向上的不对称。铁电材料的蝶形 C-V 曲线是其铁电性的反映,而且蝶形的面积大小包含了 P-E 的定量关系。在 C-V 测量时,由于所加电场为叠加在大的直流电场上的小交变电场,因此,阻抗分析仪测得的各点的电容值实际上反映了在该外加场强下极化强度对电场的微分,即

$$\epsilon_0 \epsilon_r(E) = C(E) t / A,$$

并且 $\epsilon_0 \epsilon_r(E) = dD(E)/dE \approx dP(E)/dE$ (对于 $\epsilon_r \gg 1$, $D \approx P$),

式中 D , P , E 分别为电位移矢量、极化强度和电场强度, ϵ_r 和 ϵ_0 分别为薄膜的相对介电常数和真空介电常数, t , A 分别为薄膜的膜厚和电极面积. 由此, 可以从 C - V 关系通过积分得到 P - E 关系:

$$P(E) = \int \epsilon_0 \epsilon_r(E) dE = \int C(E) t / A dE.$$

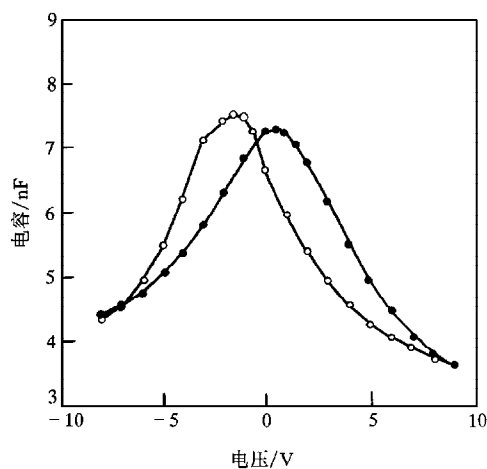


图7 薄膜的电容-电压关系曲线

积分常数可由 $P(E_c) = 0$ 确定^[5]. 从数值计算得到的 P - E 关系中的参数为剩余极化 $P_r \approx 0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 自发极化 $P_s \approx 0.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 $E_c \approx 15 \text{ kV}/\text{cm}$. 这些参数与电滞线直接测量的结果接近, 反映了薄膜的铁电性, 其中的小差别来自薄膜对不同的测量信号的不同响应.

综上所述, 我们对 PLD 制备的 BT/YBCO 双层膜系的介电、铁电性质进行了多方面的测量和分析, 结果验证了薄膜为高质量 c 取向生长, 显示出较好的铁电介电性能, 表明采用 PLD 方法并以 YBCO 外延薄膜为下电极, 可以制备出在 FRAM 等重要领域有应用前景的 BT 铁电薄膜.

- [1] D. Roy, S.B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2057.
- [2] M. Lee, M. Kawasaki, M. Yoshimoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1331.
- [3] R. Nashimoto, D.K. Fork, F.A. Ponce *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 4099.
- [4] S. Hontsu, J. Ishii, H. Tabata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 554.
- [5] J.P. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 687.
- [6] J. Zhang, Z.H. Chen, D.F. Cui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2069.
- [7] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 5941.
- [8] K. Vchino, E. Sadanaga, T. Hirose, *Commun. Am. Cera. Soc.*, **72**(1989), 1558.
- [9] N.W. Schubring, J.P. Nolta, R.A. Dork, *Rev. Sci. Instr.*, **35**(1964), 1517.
- [10] 薛增泉、吴全德、李 浩, 薄膜物理(电子工业出版社, 北京, 1991), 第 251 页.

DIELECTRIC AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF BaTiO₃ THIN FILMS PREPARED BY PULSED LASER DEPOSITION

LIU YAN-WEI¹⁾ ZHANG DAO-FAN²⁾ LI CHUN-LING¹⁾ ZHOU YUE-LIANG¹⁾ CUI DA-FU¹⁾
ZHU YONG²⁾ CHEN ZHENG-HAO¹⁾

¹⁾(*Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

²⁾(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 4 July 1996; revised manuscript received 9 August 1996)

ABSTRACT

BaTiO₃/YBa₂Cu₃O_{7- δ} bilayer structures have been synthesized on SrTiO₃ substrates using the pulsed laser deposition technique. The X-ray analyses show that the BaTiO₃ films are highly *c*-axis-oriented. In the studies of dielectric and ferroelectric properties of the BaTiO₃ films, typical hysteresis loops and butterfly *C*-*V* plots are observed. The results indicate that the BaTiO₃ films are promising in FRAM and related application fields.

PACC: 6855; 7755; 7780