

层状钙钛矿结构铁电薄膜 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 的 掺杂改性研究

杨平雄¹⁾ 邓红梅²⁾ 褚君浩¹⁾

1) (中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) (中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

(1997 年 11 月 13 日收到; 1998 年 1 月 6 日收到修改稿)

研究了 Nb 掺杂对层状钙钛矿结构铁电薄膜 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 的改性, 分析了其改性机理. 利用光声光谱技术对不同含量 Nb 掺杂 SBT 薄膜的可见光吸收进行了分析. 结果表明掺杂 SBT 薄膜在 580 nm 处的吸收带随 Nb 含量的增加发生红移, 这暗示掺杂 SBT 薄膜的能隙与 Nb 含量有关. 对掺杂 SBT 薄膜的铁电性质研究表明, 薄膜的剩余极化值依赖于薄膜中的 Nb 含量, 这与薄膜存在相界有关.

PACC: 8140; 7780; 8115I

1 引 言

层状钙钛矿结构铁电薄膜 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 因其具有无疲劳特性、长的极化寿命和在亚微米 (小于 100 nm) 厚度下, 仍具有体材料的优良电学性质等, 已成为铁电物理学中最热门的研究材料之一, 并成为铁电存储器首选材料^[1,2]. SBT 材料属于 Bi 系层状钙钛矿结构铁电体, 其化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{n-1} \text{B}_n \text{O}_{3n-1})^{2-}$, 其中 A 一般为二价元素, B 一般为五价元素, n 为 c 轴方向连续的钙钛矿个数, 具有铁电性的钙钛矿结构子晶格即氧八面体被非铁电性的 Bi_2O_2 层分隔开, 形成一种天然超晶格结构. 近三年来, 人们采用多种薄膜制备技术 (溶胶-凝胶, MOD, MOCVD, PLD 等) 成功地合成了 SBT 薄膜, 并对它的电学、光学、压电等性质以及抗疲劳机理进行了广泛的研究^[3-7]. 但是对它的掺杂改性至今还未见文献报道.

铁电存储器用的铁电薄膜不仅要求薄膜具有无疲劳特性等优良电学性质, 而且还要求具有较高的剩余极化值等, 以满足大容量高集成的需要. 虽然 SBT 薄膜具有无疲劳等优良电学性质, 但是它们的剩余极化值 (P_r) 与 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 相比还是显低 (PZT, SBT 薄膜的 $2P_r$ 典型值分别约为 50 和 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). 为了提高 SBT 薄膜的剩余极化值以及改善其他性质, 我们研究了 SBT 薄膜的掺杂改性. 本文主要讨论掺 Nb 对 SBT 薄膜的能隙、铁电特性的影响.

* 国家攀登计划预研和国家自然科学基金 (批准号: 69738020) 及上海市启明星计划 (批准号: 97QE14029) 资助的课题.

2 实 验

表 1 列出实验中 7 种不同比例掺 Nb 的 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2-x\text{Nb}_x\text{O}_9$ (SBTN) 材料及其样品编号.

表 1 掺 Nb 的 SBTN 材料及其样品编号							
编 号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
x	0	0.4	0.8	1	1.2	1.6	2
Nb/Ta	0/2	1/4	2/3	1/1	3/2	4/1	2/0

用文献[3]相同的方法制备了上述 7 种不同比例掺 Nb 的 SBTN 薄膜. 不同比例掺 Nb 的 SBTN 陶瓷靶是由 SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 粉末按表 1 的化学计量比经混合、预烧、压模和烧结而成. 在烧结过程中借鉴了 SBT 靶的烧结经验^[3]. 为了比较不同比例 Nb 掺杂对 SBT 薄膜性质的影响, 我们采用相同的激光沉积条件制备了 7 种不同组分的 SBTN 薄膜.

衬底 Pt/Ti/SiO₂/Si 由 Si(111)单晶片热氧化一层 SiO₂, 再由超高真空电子束蒸发仪沉积 15nm 厚的过渡层 Ti 和 80 nm 厚的 Pt 为下电极. 衬底与靶之间的距离约为 4—5 cm, 衬底可在 x - y 平面自动扫描使沉积均匀. 详细沉积条件见文献[3]表 1.

激光合成的 SBTN 薄膜在相同的氧气氛保护下退火后, 再用超高真空电子束蒸发仪通过掩模板沉积 30 nm 厚的 Pt 作上电极. 用 Rutherford 背散射 (RBS)、X 射线衍射 (XRD)、光声光谱技术和 Sawyer-Tower 电路等测试手段分别研究了 Nb 掺杂 SBT 薄膜的成分、结构、光吸收和铁电特性.

3 结果与讨论

3.1 铁电薄膜掺杂改性机理

在居里温度 T_C 处, 铁电薄膜的性质发生突变, 如介电系数具有峰值等. 这种突变在居里温度 T_C 两侧一定温度区域 (即居里区) 有一分布, 即相变弥散. 研究表明这一弥散主要归于热涨落、应力涨落、成分涨落和结构涨落. 铁电薄膜的改性, 就是通过这些涨落改变相变弥散, 导致铁电薄膜的性质发生变化. 热起伏或应力起伏引起的相变弥散, 一般不明显, 居里峰还比较陡, 居里区也不太宽, 但是成分起伏即掺杂却有明显的相变弥散, 薄膜性质具有明显的改变.

铁电薄膜掺杂可分两大类: 等价掺杂和不等价掺杂. 对于不等价掺杂又可分为三种情况, 即软性添加物、硬性添加物和其他添加物, 或者称为施主杂质即取代低价正离子的高价正离子、受主杂质即取代高价正离子的低价正离子和变价杂质.

无论是等价掺杂还是不等价掺杂都能使铁电薄膜改性. 对此已提出了各种模型, 其中

内偏场模型是较成功的^[8].但是从微观机制上说明这些掺杂的效应,显然是更有兴趣的问题.在铁电固溶体或化合物中,掺杂使在等价的离子位置上,有着不同类型的离子,如在 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ 中钙钛矿晶格 B 位存在着 Ta 和 Nb.这些在等价位置上的异类离子是统计分布的,从宏观尺度上看,可以认为是均匀的,但从微观尺度上看,则可能完全是随机的,而且作为统计考察的区域越小,微区成分与宏观成分的偏离就越大.固溶体的相转变温度是随成分不同而移动的,微区之间的成分偏离与分布就意味着微区之间转变点的不同及其分布情况,所以不同宏观浓度的固溶型铁电体,由于成分起伏,都具有较明显的相变弥散.

“软性”添加物能使材料性质变“软”,主要是因为它们的加入导致形成阳离子空位.例如,在 PZT 中掺入 La^{3+} ,它们的离子半径和 Pb^{2+} 的差不多,它们进入 PZT 固溶体中,一般是置换 Pb 的位置,但是它们的价数较 Pb^{2+} 为高.为了维持电中性,每两个 La^{3+} 置换三个 Pb^{2+} ,这就使得每两个 La^{3+} 便产生一个 A 空位.阳离子空位的出现使电畴运动发生改变,导致材料的性能变“软”,如介电系数升高,介电损耗增大,弹性柔顺系数增高,机电耦合系数增加等.

“硬性”添加物的存在不引起阳离子空位,而是引起阴离子空位.如 K^+ 进入原来 Pb^{2+} 的位置,为了维持晶胞的电中性,需要使晶胞中的负离子总价数作相应的降低,于是产生氧空位.氧空位的存在一般不出现新相,而是晶胞缩小.“硬性”添加物表现出的性质主要是氧空位所引起,氧空位引起晶胞收缩和畸变,导致材料改性.如介电系数降低,介电损耗降低,弹性柔顺系数下降等.

铁电存储器用的铁电薄膜必须具有抗疲劳特性,而产生铁电薄膜疲劳的机制之一是离子空位的形成^[3].根据上述铁电薄膜的改性机理分析,不等价掺杂改性是通过产生阳离子或阴离子空位来实现的,因此,不等价掺杂可能不适合铁电存储器用的铁电薄膜改性.在实验中我们选用等价掺杂改性 SBT 薄膜,即在 SBT 薄膜中掺入各种比例的 Nb 元素,以等价置换 Ta 元素,达到改善 SBT 铁电薄膜的性质.

3.2 掺杂 SBT 薄膜的成分分析

我们用 RBS 技术分析测试了激光合成的 Nb 掺杂 SBT 薄膜的成分,并用 RBS 计算机程序按化学计量比模拟 RBS 谱.图 1 是样品 4#Nb 掺杂 SBT 薄膜的 RBS 实验分析谱和计算机程序模拟谱.从图 1 可见,实验数据与计算机按化学计量比模拟谱一致,这说明激光合成的 SBTN 薄膜的成分没有偏斜,与化学计量比一致,同时也说明激光沉积方法的确具有复杂组分薄膜与靶组分一致的优点.

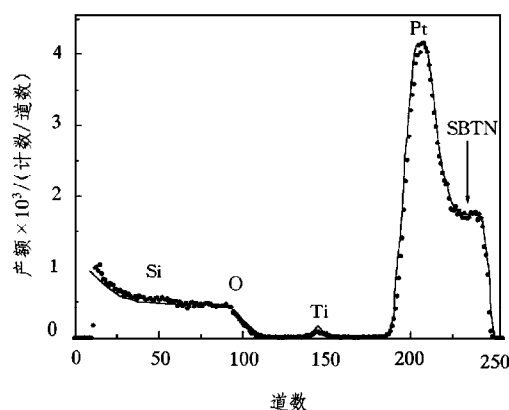


图 1 样品 4#Nb 掺杂 SBT 薄膜的 RBS 谱

●为实验值;——为模拟值

3.3 掺杂 SBT 薄膜晶体结构及光吸收

图 2 是激光沉积的 Nb 掺杂 SBT 薄膜的 XRD 谱. 由图 2 可见, 不同含量的 Nb 掺杂 SBT 薄膜都为 (115) 择优取向. 但是, 从 XRD 谱上发现样品 3#—样品 7# 在接近 50° 处多出一个峰, 这可能与 Nb 掺杂有关.

光声技术因其具有高灵敏、无损测试等独特的优点, 在材料科学中得到广泛的应用, 特别是在研究固体的宏观、介观和微观结构方面, 其独特的功能是其传统无损测试方法所不能替代^[9-11]. 图 3 是用光声光谱技术对样品 2#, 4#, 7# 组分的 Nb 掺杂 SBT 薄膜分析测试结果. 从图 3 明显可见, 从橙黄光开始直到近红外 ($450-750 \text{ nm}$), 存在一个宽吸收带, 并且, 随 Nb 含量增加, 吸收带向长波方向移动, 即谱线发生“红移”. 根据我们对 SBT 薄膜的光学性质研究^[4], SBT 薄膜的能隙宽度为 3.25 eV , 带隙吸收边在 320 nm 处. 因此, 在图 3 光声光谱中, 580 nm 处的吸收带, 只可能是与能带内附加能级有关的电子跃迁所致. 这种附加能级来源于电子束缚态, 而电子束缚态是由于薄膜内的陷阱引起. 陷阱主要是由薄膜中的不完整性造成, 即由结构缺陷 (空位、间隙、晶界、位错等) 或杂质, 或两者共同产生. 它的形成其深度和浓度直接与薄膜生长条件、晶体结构以及样品后续处理有关.

例如, 若薄膜中缺氧形成氧空位, 氧空位是带正电的缺陷, 可以俘获电子形成束缚电子态, 一个氧缺陷可以俘获一个或两个电子, 形成深浅不同的两个缺陷能级, 俘获一个电子的能级是深能级, 俘获两个电子的能级是浅能级. 用于光声光谱测试的所有 SBTN 薄膜样品均在相同的生长条件和后续处理下制备的,

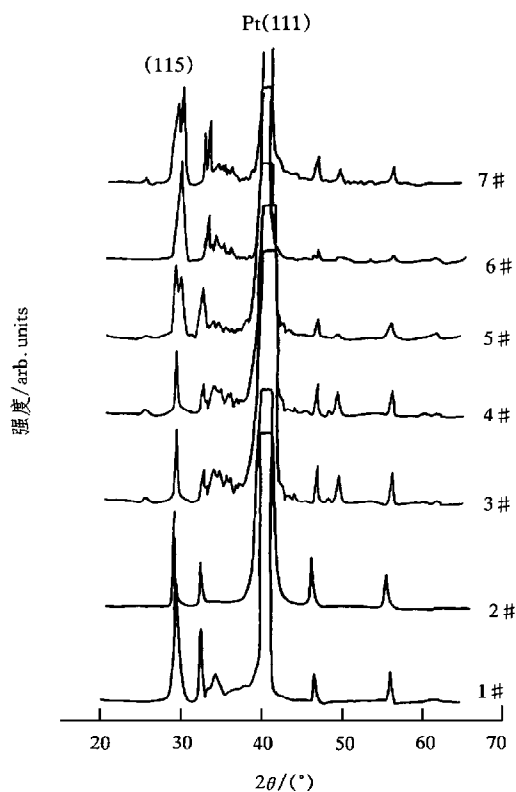


图 2 Nb 掺杂 SBT 薄膜的 XRD 谱

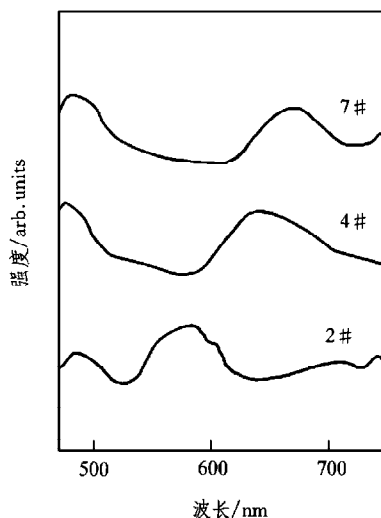


图 3 Nb 掺杂 SBT 薄膜的光声光谱

因此,光声光谱的“红移”只可能来源于晶体能带结构的变化,也就是说 Nb 含量的改变,使掺杂 SBT 薄膜的能带结构发生了变化.我们可以根据钙钛矿结构材料的能带结构作定性解释.

一般钙钛矿结构能隙可分为电子态能量和相邻 O 原子结合能两项^[12],即

$$E_g = \Delta \epsilon_e - \alpha(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}), \quad (1)$$

式中 $V_{pp\sigma}$ 为相邻 O 原子 2p 态 σ 结合能, $V_{pp\pi}$ 为相邻 O 原子 2p 态 π 结合能.随原子间距增加, $V_{pp\sigma}$ 和 $V_{pp\pi}$ 都减小,即

$$V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} = (\eta_{pp\sigma} + \eta_{pp\pi}) \times \frac{\hbar^2}{m} d^{-n} \quad n > 0, \quad (2)$$

式中 $\eta_{pp\sigma}$, $\eta_{pp\pi}$ 和 n 为无量纲系数, $\hbar$ 为 Planck 常数, m 为电子质量, d 为相邻 O 原子间

距离.光声光谱的“红移”意味着陷阱能级减小,这种减小来源于能隙变窄.从(1)和(2)式可知,原子间距减小是能隙变窄的直接因素,这说明 SBT 薄膜 Nb 掺杂含量增加,使薄膜的晶体结构参数减小.从其他实验数据也显示 Nb 原子趋向于使晶胞缩小^[13],这主要是 Nb 原子半径与 Ta 原子半径不同所致.

3.4 掺杂 SBT 薄膜的铁电特性

用 Sawyer-Tower 电路对不同组分的 SBTN 薄膜的铁电特性进行了测试.图 4 是 Nb 掺杂 SBT 薄膜的电滞回线.实验测试发现不同含量的 Nb 掺杂 SBT 薄膜的电滞回线均能在 5 V 下达到饱和,在 10^{10} 次开关极化后均没有发现疲劳,即都有优良的抗疲劳特性,但是不同含量的 Nb 掺杂 SBT 薄膜的剩余极化值的大小不同.

图 5 是不同含量 Nb 掺杂 SBT 薄膜的剩余极化值.从图 5 可看出样品 4# SBTN 薄膜的剩余极化值最大.对于产生这种变化的机理,还需要进一步研究,但是可以同 PZT 铁电材料类比.人们发现当 PZT 组分 (Zr/Ti) 靠近相界(四方铁电相和菱面体铁电相之分界线)

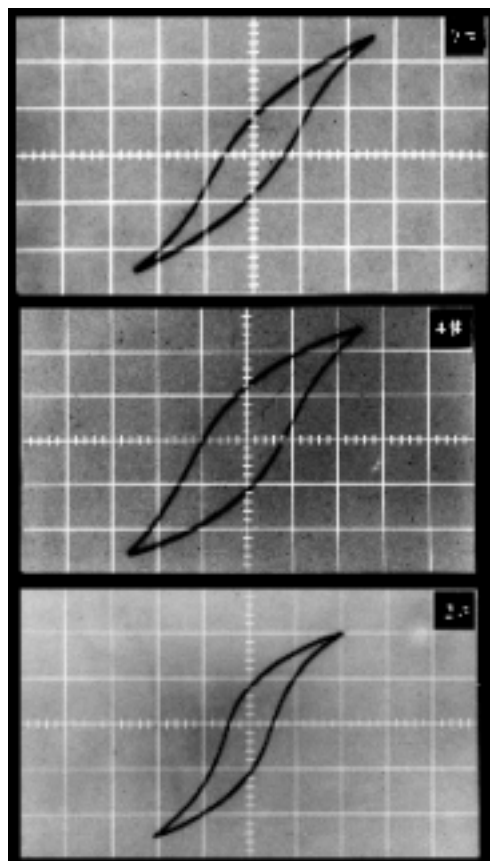


图 4 Nb 掺杂 SBT 薄膜的电滞回线 x 为电压 (2.5 V/div); y 为极化 ($12 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}/\text{div}$)

时,介电系数和机电耦合系数都出现极大值^[14].一般认为相界附近的晶体结构活动性较大,因为在相界线处晶体结构要发生突变,而任何质变总是有其量变过程为基础,亦即随 Zr 含量增加,四方铁电相变得越来越不稳定,当 Zr 含量超过一定限度(如 Zr/Ti 比大于 53/47)时,就发生质变,出现了菱面体结构.同样,随 Ti 含量增加,菱面体结构显得越来越不稳定,在 Zr/Ti 比小于 53/47 时,便出现四方结构.在相界附近的组分薄膜结构的活

性最大.相界实际上并不是一条理想的线,而是一个两相共存区域^[15,16].对应于这个区域里的组分,两种晶体结构的能量很相近,所以可以同时存在,并且在外界条件变化时,如加电场等,发生一种结构扩大,另一种结构缩小.正是这种结构活性使得相界附近的组分薄膜的介电系数等具有极值.SBTN 铁电体也可以看作是 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 和 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 两种铁电体的固溶体.以上用光声光谱技术对 SBTN 薄膜的晶体结构分析表明 Nb 原子趋向于使晶胞缩小,而 Ta 原子趋向于使晶胞扩大,那么,SBTN 固溶体可能也存在类似于 PZT 固溶体一样的相界.这样在 Nb/Ta 比相近的 SBTN 组分附近,介电系数出现极大值,于是在我们的实验中,样品 4 号 SBTN 薄膜的剩余极化值最大也就不难理解.

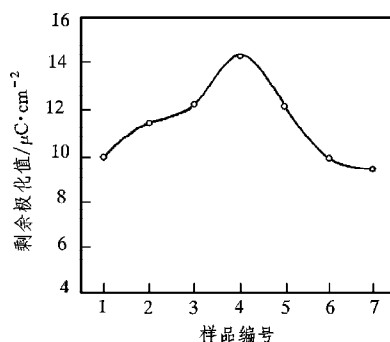


图 5 不同含量 Nb 掺杂 SBT 薄膜的剩余极化值

4 结 论

1. RBS 分析和计算机程序模拟表明激光合成的 Nb 掺杂 SBT 薄膜化学成分与化学计量比一致,说明激光制膜方法是制备 SBT 薄膜的好方法.

2. XRD 分析表明 Nb 掺杂 SBT 薄膜的择优取向均为 (115). 光声光谱技术分析结果表明掺杂 SBT 薄膜在 580 nm 处的吸收带随 Nb 含量增加发生红移,这暗示掺杂 SBT 薄膜的能隙与 Nb 含量有关.

3. Nb 掺杂 SBT 薄膜均具有优良的铁电性质,电滞回线都能在 5 V 下达到饱和,在 10^{10} 次开关极化后均没有发现疲劳,都具有优良的抗疲劳特性,但是, Nb 掺杂 SBT 薄膜的剩余极化值依赖于薄膜中的 Nb 含量,这与薄膜相界附近的晶体结构转变有关.

- [1] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro *et al.*, *Nature*, **374**(1995), 627.
- [2] J. F. Scott, F. M. Ross *et al.*, *MRS Bulletin*, **21**(7)(1996), 33.
- [3] P. X. Yang, H. M. Deng *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1449 (in Chinese).
- [4] P. X. Yang, L. R. Zheng *et al.*, *Chinese Sci. Bull.*, **42**(1997), 1230 (in Chinese).
- [5] P. X. Yang, L. R. Zheng, C. L. Lin, *Mat. Lett.*, **30**(1997), 245.
- [6] H. N. Al-Shareef, D. Dimos *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 690.
- [7] A. L. Kholkin, K. G. Brooks, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 2044.
- [8] W. L. Zhong, *The Physics of Ferroelectrics* (Science Press, Beijing, 1996) (in Chinese).
- [9] A. Rosenzweig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 64.
- [10] S. Zhang, *Progress in Physics*, **16**(1996), 437 (in Chinese).
- [11] S. Qiu, S. Zhang *et al.*, *J. Appl. Sci.*, **4**(1986), 207 (in Chinese).
- [12] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), pp. 438-452.
- [13] G. A. Smolenskii *et al.*, *Ferroelectric and Related Materials* (Gordon and Breach Science Publishers, 1984),

chapter 15.

- [14] W. L. Zhong *et al.*, *Ferroelectrics*, **101**(1990), 173.
- [15] V. A. Isupov, *Ferroelectrics*, **12**(1976), 141.
- [16] V. A. Isupov, *Ferroelectrics*, **46**(1983), 217.

DOPING CHARACTERIZATION STUDIES OF LAYERED PEROVSKITE $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ FERROELECTRIC THIN FILMS *

YANG PING-XIONG¹⁾ DENG HONG-MEI²⁾ CHU JUN-HAO¹⁾

1) (State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Academia Sinica, Shanghai 200083)

2) (Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 13 November 1997; revised manuscript received 6 January 1998)

ABSTRACT

The characterization of Nb-doped layered perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ was studied. The mechanism of modification of properties was analyzed. Photoacoustic spectroscopy has been used to study the light absorption of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ with various Nb contents. The results show that the absorption band at 580 nm in the photoacoustic spectroscopy exhibits a red shift with increasing niobium content. The remanent polarization of Nb-doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films depends on the concentration ratio of Ta/Nb. The remanent polarization of the films arose an maximum at the area of $\text{Ta/Nb} \approx 1$. This may be related to the existence of morphotropic phase boundary.

PACC: 8140; 7780; 81151

*Project supported by the Scaling Program, the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 69738020 and by the Venus Project of Shanghai under the Grant No. 97QE14029, China.