

# Si 基 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的制备与特性研究\*

王 华

(桂林电子工业学院通信与信息工程系, 桂林 541004)

(2003 年 2 月 21 日收到, 2003 年 7 月 29 日收到修改稿)

采用 sol-gel 工艺, 在分层快速退火的工艺条件下成功地制备了高质量 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜. 研究了 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的生长行为、铁电性能、 $C-V$  特性和疲劳特性. 研究表明: Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜具有随退火温度升高沿  $c$  轴择优生长的趋势; 退火温度通过影响薄膜的晶粒尺寸、生长取向和薄膜中载流子的浓度来改变 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能;  $\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{p-Si}$  异质结的  $C-V$  特性曲线呈现顺时针回滞, 可以实现极化存储;  $10^6$  次极化反转后  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的剩余极化仅下降 12%, 具有较好的疲劳特性.

关键词: sol-gel 法, 铁电薄膜,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $C-V$  特性

PACC: 8140, 7780, 81151

## 1. 引 言

铁电薄膜材料具有良好的铁电性、压电性、热释电性、电光及非线性光学特性, 在微电子学、光电子学、集成光学和微电子机械系统等领域有广泛的应用前景, 是制备薄膜电容器、铁电存储器件、声表面波器件、微型压电驱动器、热释电探测器等的理想材料<sup>[1-3]</sup>. 然而, 高质量的 Si 基铁电薄膜却难以获得, 这极大地阻碍了 Si 基铁电薄膜器件的实用化进程. 其主要原因在于铁电薄膜/硅衬底的界面问题(互反应程度、互扩散程度、晶格匹配度、界面态密度等)还未能很好地解决<sup>[4,5]</sup>. 对于 MFS(metal-ferroelectric-semiconductor)结构的铁电薄膜器件而言, 较高的剩余极化和良好的界面特性尤为重要. 因此, 如何制备出具有良好界面特性的 Si 基铁电薄膜就成为铁电薄膜器件能否实用的关键<sup>[6]</sup>.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  为含氧八面体的铋层状钙钛矿结构铁电材料, 晶格常数为  $a = 0.541 \text{ nm}$ ,  $b = 0.545 \text{ nm}$ ,  $c = 3.28 \text{ nm}$ ,  $c$  轴取向的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜与晶格常数为  $a = 0.543 \text{ nm}$  的单晶 Si 的晶格失配度很小, 有利于改善两者间的界面特性. 正因为如此, 近年来  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  已成为制备 Si 基铁电存储器件的热点候选材料之一<sup>[7-9]</sup>. 本文采用 sol-gel 工艺制备了 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

铁电薄膜, 并对其生长行为、铁电性能、 $C-V$  特性和疲劳特性进行了研究与探讨.

## 2. 实验方法

实验选用电阻率为  $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$  的  $(100)\text{p-Si}$  单晶片(测试电滞回线的样品采用的是重掺杂的  $(100)\text{p-Si}$  单晶片, 电阻率在  $0.002 \Omega \cdot \text{cm}$  以下), 切成  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  的小片, 按半导体标准工艺进行清洗.

将硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 冰醋酸 (acetic acid) 钛酸丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ) 乙酰丙酮按化学计量比进行称量 ( $\text{Bi}$  有一定程度过量) 配制, 获得  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  前体溶液.

采用 KW-4A 型匀胶机, 将配制好的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  前体溶液在清洗过的 Si 衬底上进行匀胶; 所获湿膜在  $250^\circ\text{C}$  的恒温热盘上进行烘烤, 去除湿膜中的  $\text{C}, \text{H}$  成分, 烘烤过的薄膜在设定的退火温度下  $\text{O}_2$  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, 获得所需厚度的薄膜后, 最后在  $\text{O}_2$  气氛中进行一定时间的退火处理, 即可获得所需  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜.

用掩膜法通过磁控溅射制备  $\text{Ag}$  上电极, 其厚度为 50 nm, 直径为 0.4 mm. 用 x 射线衍射 (XRD), RT66A, HP4284A 型低频阻抗分析仪等对薄膜的晶

\* 国家自然科学基金(批准号 50262001)和广西壮族自治区自然科学基金(批准号 0236062)资助的课题.

相结构、铁电性能、 $C-V$  特性曲线和疲劳特性进行测试.

### 3. 实验结果及分析讨论

为研究 Si 衬底对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜生长的影响, 采用完全相同的工艺条件, 分别在 p-Si 和 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/p-Si 两种衬底上制备了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜样品. 图 1 为一组不同衬底  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜样品的 XRD 图谱.

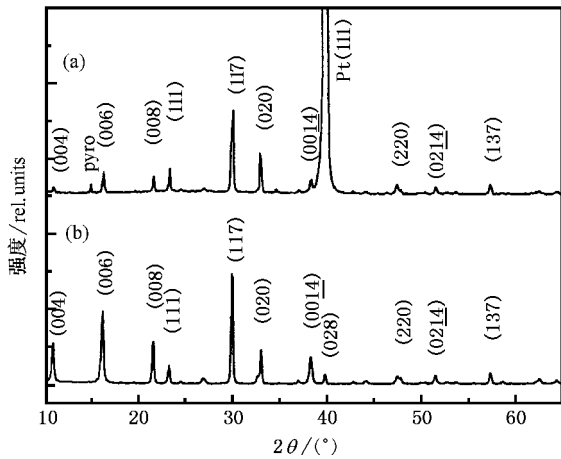


图 1 750°C 下退火处理的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的 XRD 图谱 (a) 为 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/p-Si 衬底 (b) 为 p-Si 衬底

由图 1 可见, 两种衬底上生长的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜均呈现多晶自然取向, 各主要的衍射峰均已出现, 表明薄膜晶化良好, 但两种衬底对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的相结构及生长取向有明显的不同影响. XRD 图谱显示 Si 衬底上直接生长的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜没有焦绿石相 (pyro) 或其他第二相存在, 而生长在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜出现了焦绿石相. 这种杂相的存在对  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  钙钛矿相的生长极为有害, 它会抑制  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  钙钛矿相的形成与生长<sup>[10]</sup>. 这表明, 在本实验的制备工艺条件下, 可以在 p-Si 衬底上获得纯钙钛矿相的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜.

此外, 我们发现 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的相结构及生长取向随退火温度升高而发生显著的变化. 如图 2 所示, 随退火温度升高, 各衍射峰相对强度发生变化, 与 (004) (006) (008) 晶面对应的衍射峰明显增强, 而其他晶面对应的衍射峰却相对减弱. 这说明随退火温度的升高,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜更趋向于沿  $c$  轴取向的生长. 而对比实验证实, 在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬

底上生长的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜并未呈现出这一特征. 说明这一特征与衬底明显相关. 这是因为  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  晶格常数为  $a = 0.541 \text{ nm}$ ,  $b = 0.545 \text{ nm}$ ,  $c = 3.28 \text{ nm}$ , 而 Si 单晶的晶格常数  $a = 0.5431 \text{ nm}$ . 因此,  $c$  轴取向的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  与 Si 单晶的晶格失配度很小,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  在 Si 基片上比在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上更易于沿  $c$  轴方向生长. 同时, 对 sol-gel 工艺而言, 由于首先得到的是溶胶的湿膜, 经退火后非晶膜才结晶形成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜. 在这一过程中, 当退火温度较低时, 晶粒会沿各种取向进行生长, 沿  $c$  轴取向的生长并不能取得十分明显的优势. 而当退火温度较高时, 部分其他取向生长的晶粒获得较高的能量后晶格取向发生转变, 使晶粒延续了 Si 的晶格结构向外生长, 导致  $c$  轴取向的生长得到显著增强.

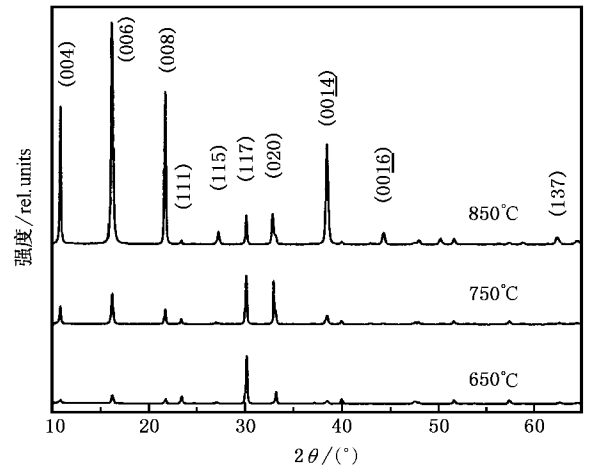


图 2 不同温度下经 30 min 退火处理 p-Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的 XRD 图谱

正是由于 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜具有沿  $c$  轴择优生长的趋势, 使得铁电薄膜与硅衬底的晶格失配度大为降低, 也使得  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /p-Si 的界面态密度大为减小, 有利于改善 Ag/ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ /p-Si 异质结的  $C-V$  特性, 实现极化存储. 另一方面, 对于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜, 其  $c$  轴取向比  $a$  轴取向具有小得多的剩余极化<sup>[11]</sup>. 因此, 直接淀积在 Si 衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的剩余极化会有所降低. 图 3(a) 示出了 p-Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜样品的电滞回线. 从图 3(a) 可以看到, 直接淀积在 p-Si 衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的剩余极化只有约  $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 外加极化电压高达 12 V 以上  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜才开始呈现极化饱和, 而且其电滞回线出现明显的不对称. 而相同工艺下淀积

在  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  衬底上的铁电薄膜(图 3(b)),其电滞回线均匀对称、矩形度好,在 4 V 左右的极化电压下即开始达到极化饱和。

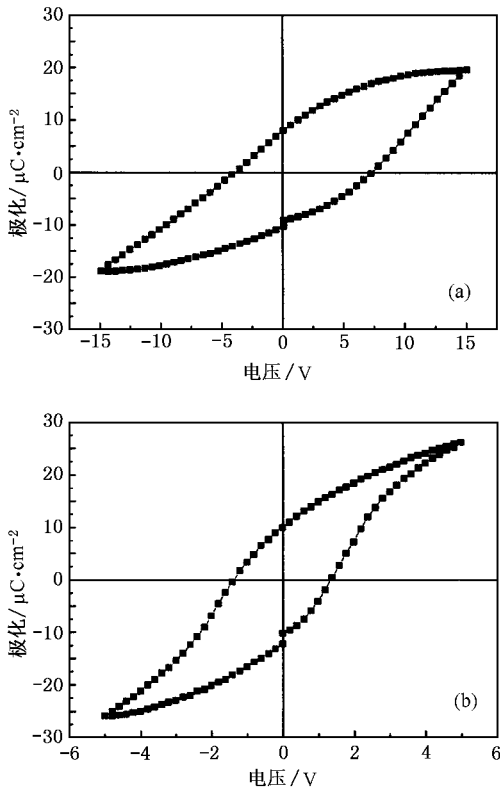


图 3  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的电滞回线 (a) 为 p-Si 衬底 (b) 为  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  衬底

上述结果不难理解。一方面,直接淀积在 Si 衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜,其晶粒中  $c$  轴取向的晶粒比重比淀积在  $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜中所占比例更大,因而剩余极化会有所降低。另一方面,对于直接淀积在 Si 衬底上的铁电薄膜,当外加电压作用在薄膜上以后,会在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Si}$  界面 Si 一侧产生空间电荷层。空间电荷层的存在使一部分偏压落在空间电荷层上,因而需要更大的偏压才能使铁电薄膜极化反转和达到饱和,所以矫顽电场增大。空间电荷层的存在,也削弱了外加偏压对铁电薄膜的极化作用。同时,空间电荷层的存在还导致 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜电滞回线的不对称。

我们还发现, Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能受退火温度的影响有其自身的特点(如图 4 所示):退火温度在  $500^\circ\text{C}$  时,薄膜的铁电性不明显;退火温度在 650 和  $700^\circ\text{C}$  时,薄膜显示出良好的铁电性,比较而言  $700^\circ\text{C}$  退火处理的样品剩余极化更大、矫顽电

场更低;当退火温度超过  $750^\circ\text{C}$  时,薄膜的剩余极化和矫顽场均略有下降。

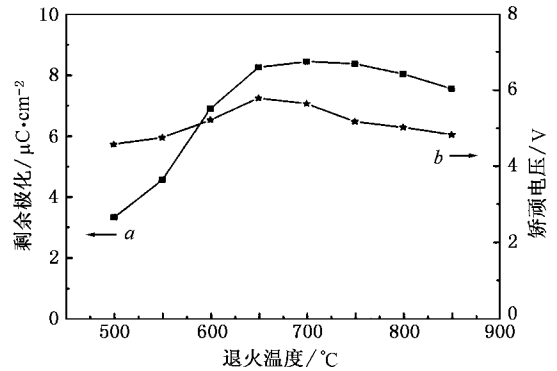


图 4 p-Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的剩余极化和矫顽电压随退火温度的变化曲线 曲线 a 为剩余极化,曲线 b 为矫顽电压

我们知道,晶粒尺寸随退火温度升高而增大。因此,退火过程对剩余极化和矫顽电场的影响实质上是晶粒尺寸对铁电性能的影响。上述结果表明,剩余极化随晶粒尺寸的增大而增大,矫顽电场随晶粒尺寸的增大而减小。所以,要获得良好的铁电性能,就应该尽可能地提高晶粒尺寸。但是,退火温度升高到一定程度以后, Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能反而变差,这还需要从另一个角度来解释。

由于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  中含有易挥发性物质——Bi,在高温退火的过程中很难避免 Bi 的挥发。挥发和扩散导致失去一个 Bi 原子之后,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的晶格中出现一个 Bi 空位,在晶格中形成空穴载流子。退火温度越高,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜中载流子浓度就越大。外加电场使  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  极化的同时,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  中的部分载流子会在电场的作用下向  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的表面移动。聚积在表面的载流子会屏蔽外电场对极化的作用,排斥附近的极化电荷,从而形成一个退极化场,使电偶极矩减小、自发极化减弱。电场被撤去以后,载流子不能像剩余极化电荷那样保持偶极矩的状态,而是回到了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜内,它对剩余极化没有贡献。此外,载流子较多时还会导致  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的漏电,这也会造成极化的减小,如果漏电流较大,还可能导致样品失去铁电性而被击穿。载流子造成的影响使  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的极化减弱,铁电性能降低,漏电流增大。对样品电阻的测量表明,退火温度越高样品的电阻就越低,特别是退火温度超过  $800^\circ\text{C}$  后,电阻的变化更明显。这证明了载流子浓度随退火温度的升高而增大。

可见,退火温度是通过影响薄膜的晶粒尺寸、生长取向和薄膜中的载流子浓度来改变  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能的。

$C-V$  特性通常用来表征铁电存储特性. 采用 HP4284A 型低频阻抗分析仪结合计算机程序控制, 对  $\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{p-Si}$  异质结样品  $C-V$  特性进行了测试和数据采集. 测试时交流小信号幅度为 100 mV, 直流偏压从  $-5\text{ V}$  递增至  $+5\text{ V}$  然后从  $+5\text{ V}$  递减至  $-5\text{ V}$ , 递变幅度为  $0.1\text{ V}$ . 数据采集在偏压施加后 1 s 时自动进行. 图 5 为 500 kHz 频率下一典型样品的  $C-V$  特性曲线. 该  $C-V$  曲线除清晰地表明了与传统 MOS (metal-oxide-semiconductor) 结构  $C-V$  曲线类似的累积区、耗尽区和反型区外, 还呈现如下一些特点:

(1) 曲线的回滞方向呈顺时针, 记忆窗口约  $0.8\text{ V}$ .  $C-V$  曲线顺时针的回滞方向表明  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的极化控制了 p-Si 的表面势, 信息存储将可以通过铁电薄膜极化引起半导体表面电荷补偿来实现. 其记忆窗口的宽度表征了铁电薄膜剩余极化的大小<sup>[11]</sup>. 我们注意到, 该异质结样品的记忆窗口只有约  $0.8\text{ V}$ , 说明异质结中  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的剩余极化较小, 这也从一个侧面证明了  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜沿  $c$  轴取向生长对薄膜铁电性能的影响.

(2) 曲线回滞呈现不对称. 加正向偏压时回滞窗口较大, 而负偏置电场下回滞窗口较小, 而且曲线向偏压负方向偏移. 这实际上是  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜在正、负偏置电场下极化不对称性的反映. 从图 3 我们已经看到, 直接淀积在 p-Si 衬底上的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的电滞回线呈现不对称, 薄膜在正、负偏压下的极化存在差异. 极化强度的不同, 意味着薄膜内极化电荷的不同: 当正偏压逐步减小时, 薄膜的极化减小较慢, 延迟了 Si 表面由反型向耗尽的转变, 表现为电容的增加延迟, 而当负偏压逐渐增大时, 薄膜的极化减小较快, 加速了 Si 表面由积累向耗尽的转变, 加速了电容的下降.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的疲劳特性是采用 RT66A 进行测试的. 测试信号脉冲宽度为  $8.6 \times 10^{-6}\text{ s}$ , 频率为  $10^5\text{ Hz}$ , 信号电压为  $15\text{ V}$ . 图 6 给出了样品经  $10^9$  次极化反转前后极化强度的变化情况. 由图 6 可见, 薄膜在经过  $10^7$  次极化反转后基本未出现疲劳, 即使经历了  $10^9$  次反转后, 剩余极化  $P_r$  和饱和极化  $P_s$  的下降量也只有约 12%. 我们认为, 影响我们所制备的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜疲劳性能的因素主要有以下两个方面:

一是电极材料. 一般认为, 在金属电极中 Pt 和 Au 是较好的电极材料, 即便如此, 从文献报道来看,

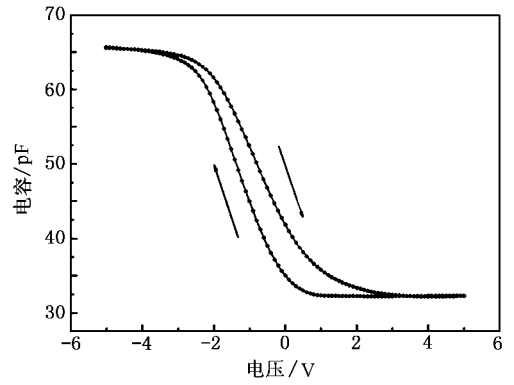
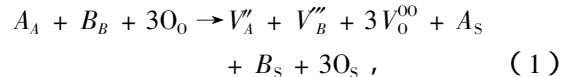


图 5 500 kHz 测试频率下  $\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{p-Si}$  异质结的  $C-V$  特性曲线

它们对铁电薄膜疲劳特性的影响是存在的. 我们使用的上电极是 Ag, 这是一种较容易氧化的金属材料, 它极有可能从  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜里夺氧, 造成  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  和电极界面处的氧空位堆积, 在  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  表面形成一层缺氧层. 在电场的作用下, 氧空位堆积层逐渐向薄膜内部推进, 而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.

二是畴钉扎引起的疲劳. Desu<sup>[12]</sup> 等认为, 缺陷可以看作是一种肖特基缺陷, 它由一种类似于化学反应式产生. 对于像  $\text{ABO}_3$  型的钙钛矿铁电材料而言, 其缺陷的产生可表示为



式中  $A_A, B_B, O_O$  分别代表占据  $A, B, O$  位的原子,  $V'_A, V''_B, V^{00}_O$  分别为  $A, B, O$  原子的空位, 而  $A_s, B_s, O_s$  是相应的肖特基缺陷. 缺陷的一个典型例子是由于多元素氧化物材料中存在有一个或多个挥发性元

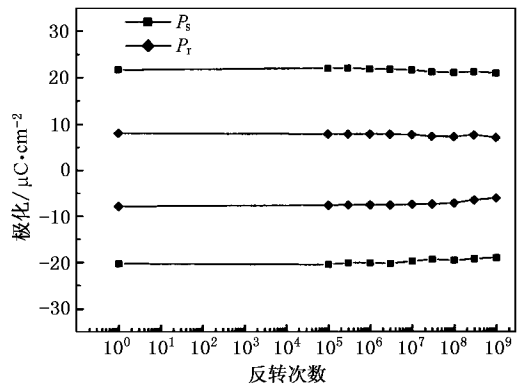
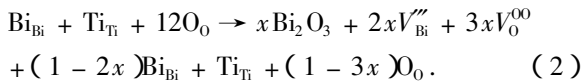


图 6 p-Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜极化强度随极化反转次数的变化曲线

素而形成的空位.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电材料中的 Bi 同样具有挥发性,由于 Bi 的挥发而产生缺位的式子可表示为



尽管我们所制备的 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的疲劳特性还不是很好,但它已基本满足目前铁电存储器件的要求. 我们相信,通过改善工艺和电极材料 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的疲劳特性可望得到进一步的提高.

## 4. 结 论

采用 sol-gel 工艺,在分层快速退火的工艺条件

下可以获得纯钙钛矿相的 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜. 实验证实  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜在 Si 衬底上具有沿  $c$  轴取向择优生长的趋势,而且这种趋势随退火温度升高显著增强. 空间电荷层的存在使 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜呈现不对称的电滞回线并导致薄膜的极化减弱. 退火温度通过影响薄膜的晶粒尺寸、生长取向和薄膜中载流子的浓度来改变  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  薄膜的铁电性能. 顺时针回滞的  $C-V$  曲线表明,  $\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{p-Si}$  异质结可以实现极化存储.  $10^9$  次极化反转后剩余极化仅约 12% 的下降量说明 Si 基  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的疲劳特性适应铁电存储器件的要求.

本项研究在实验过程中得到了中国科学院物理研究所赵柏儒研究员的大力支持,在此表示衷心感谢.

- 
- [ 1 ] Scott J F , Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [ 2 ] Wang H , Yu J , Dong X M *et al* 2002 *Sci . Chin . ( Series E )* **45** 160
- [ 3 ] 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 ]
- [ 4 ] Wu Y Z , Li Z Y 2001 *Chin . Phys .* **10** 1058
- [ 5 ] Wang H , Yu J , Zhou W L *et al* 2001 *Jpn . J . Appl . Phys .* **40** 1388
- [ 6 ] Ramesh R , Chan W K , Wilkens B *et al* 1992 *Appl . Phys . Lett .* **61** 1537
- [ 7 ] Black C T , Curtis F , Thomas J L 1997 *Appl . Phys . Lett .* **71** 2041
- [ 8 ] Toyoda M , Hamaji Y , Tomono K *et al* 1993 *Jpn . J . Appl . Phys .* **32** 4158
- [ 9 ] Rugar D , Hansma P 1990 *Phys . Today* **43** 23
- [ 10 ] Wu W , Fumoto K , Oishi Y *et al* 1996 *Jpn . J . Appl . Phys .* **35** 1560
- [ 11 ] Maffei N , Krupanidhi S B 1992 *J . Appl . Phys .* **72** 3617
- [ 12 ] Desu S B 1995 *Phys . Status Solidi A* **151** 467

# Studies on the preparation and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on p-Si substrates<sup>\*</sup>

Wang Hua

( *Department of Communication and Information Engineering , Guilin University of Electronic Technology , Guilin 541004 , China* )

( Received 21 February 2003 ; revised manuscript received 29 July 2003 )

## Abstract

High-quality  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric thin films on p-Si substrates were prepared by using the sol-gel technique. The growth behavior, ferroelectric properties,  $C$ - $V$  characteristic and fatigue characteristic of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  were investigated. The results show that the growth of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  on bare p-Si substrates is  $c$ -axis-oriented with the increase of annealing temperature, and the apparent dependence of the ferroelectric properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films on the grain size, growth behavior and carrier concentration stems from the temperature effects. The  $C$ - $V$  hysteresis curves with clockwise loops proved that the  $\text{Ag}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{p-Si}$  heterostructure can realize a memory effect due to the ferroelectric polarization of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films and the remnant polarization of the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films reduced by 12% of the initial value after  $10^9$  bipolar switching cycles, which indicated that these  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films deposited on p-Si substrates would be qualified for ferroelectric memories.

**Keywords** : sol-gel method, ferroelectric thin films,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $C$ - $V$  characteristics

**PACC** : 8140, 7780, 81151

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50262001 ) and the Natural Science Foundation of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China ( Grant No. 0236062 ).