

# 烘烤温度对溶胶-凝胶法制备镧掺杂钛酸铋 薄膜结构与铁电性质的影响<sup>\*</sup>

王 强 沈明荣 侯 芳 甘肇强

(苏州大学物理系 苏州 215006)

(2003 年 5 月 20 日收到 2003 年 11 月 4 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法,在保持薄膜结晶温度和有机物分解温度相同情况下,发现烘烤温度(即溶剂的挥发温度)对镧掺杂钛酸铋薄膜的晶体结构、表面形貌和铁电性质均产生重要影响.在较低烘烤温度下得到的薄膜(117)择优取向明显,但随着烘烤温度增加,薄膜的(117)择优取向逐渐减弱.薄膜的表面晶粒形貌则从棒状逐渐转变为盘状.还测量了薄膜的铁电性质,发现在 250℃ 烘烤温度下得到的薄膜具有最大的剩余极化强度  $2P_r$  为  $28.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .对实验现象进行了定性解释.

关键词:溶胶-凝胶法,烘烤温度,铁电薄膜

PACC:8115L,8140G,7780

## 1. 引 言

铁电薄膜因其在非易失性铁电随机存储器(FeRAMs)中的应用而倍受关注<sup>[1-5]</sup>.人们已经对很多有铁电性能的薄膜材料进行了应用方面的研究.其中锆钛酸铅( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,简称 PZT)薄膜<sup>[6]</sup>以其较大的剩余极化强度值  $P_r$  和较低的工艺温度而成为研究重点.但是,PZT 的疲劳度太差,并且由于 Pb 的挥发性带来了环境问题.为了解决这些问题,人们尝试过铋酸锶铋( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,简称 SBT),但是,SBT 薄膜的结晶温度过高(750℃ 以上),这与现在的 Si 工艺不兼容<sup>[5]</sup>.近来,人们将研究重点转移到了三价稀土金属(如 La,Nd 和 Sm 等)掺杂的钛酸铋薄膜上.这类薄膜具有较低的结晶温度、较大的剩余极化强度  $P_r$  和很好的疲劳度.其中 La 掺杂的钛酸铋薄膜( $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,简称 BLT)是最早被发现具有上述优异铁电性能的<sup>[6]</sup>.

研究表明可以采用溶胶-凝胶法制备 BLT 薄膜.制备过程中一般包括三个温度过程:1)烘烤温度(溶剂的挥发温度)2)有机物质分解温度(溶质的有机成分分解温度)和 3)结晶温度.近来的研究证实:除

结晶温度外,有机物质分解温度对 BLT 薄膜的结构和铁电性质有重要的影响<sup>[7]</sup>.但是目前未见到对薄膜烘烤温度与其结构和铁电性质关系的研究报道.本文采用溶胶-凝胶法,对在不同烘烤温度下得到的薄膜的微观结构和铁电性质进行了研究.发现在不同烘烤温度下薄膜中结晶取向和表面形貌发生有规律的变化,观察到薄膜的剩余极化强度与薄膜烘烤温度的关系.

## 2. 实验方法

将摩尔比为 3.575:0.75 的粉末状硝酸铋和乙酸镧在室温下溶解在乙酸中,搅拌直至得到澄清的溶液.用适量的乙二醇甲醚和少量的乙酸将钛酸丁酯稀释,然后将溶有乙酸镧和硝酸铋的乙酸溶液与钛酸丁酯溶液混合,并用乙酸调至 0.1mol/L,搅拌 6—8h 以后即可得到橙黄色透明的  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  前驱体溶液.溶液中的 Bi:La:Ti 为 3.575:0.75:3.其中 Bi 过量 10% 以弥补在薄膜制备过程中的 Bi 缺失.制得的溶液存放于干燥的器皿中,溶液可以在几个月内保持稳定,无晶相析出.

采用匀胶技术制备薄膜,基片为 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si,匀胶速率为 4500r/min,匀胶时间为 30s.制得的湿薄

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10204016)资助的课题.

膜分别在 170、200、250 和 300℃ 下烘烤,进行溶剂的挥发.每两层在 400℃ 下分解有机化学物质,时间均为 5min.重复此过程两次.最后在 680℃ 退火 30min,使薄膜结晶.所得薄膜的厚度为  $240 \pm 4$ nm.

为了测量其电学性质,用磁控溅射方法在样品表面镀上圆点 Pt 电极(电极直径为 0.28mm),制成 MIM 电容器结构.薄膜的电滞回线由 RADIANT RT6000S 铁电测试仪测量. Rigaku D/MAX 3C 型 x 射线衍射(XRD)仪用于分析薄膜的微观结构. Hitachi S-5750 型扫描电子显微镜(SEM)拍出了样品的表面形貌.用 ET350(Kosaka Laboratory Ltd.)表面粗糙度轮廓仪确定薄膜的厚度.

### 3. 结果与讨论

利用 XRD 和 SEM 分析了不同烘烤温度下处理样品的晶体结构和表面晶粒形貌.所有样品的其他工艺流程均相同,只是烘烤温度不同.

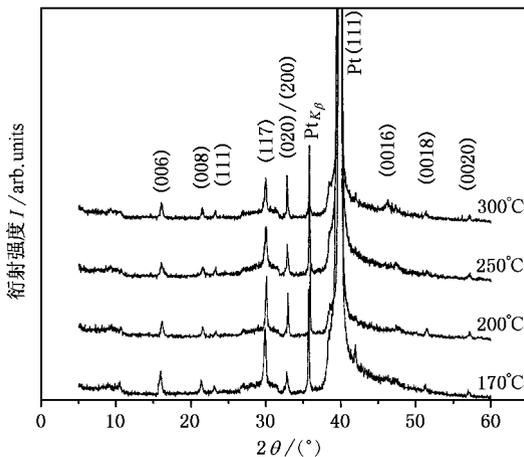


图 1 不同烘烤温度下 BLT 薄膜的 XRD 谱图

图 1 给出不同烘烤温度下 BLT 薄膜的 XRD 谱图.图中的衍射峰是根据钛酸铋(BT)的标准粉末 XRD 数据标定(PDF73-2181).由于 BLT 薄膜的(0012)衍射峰与(020)(200)非常接近,较难分辨,因此通过计算分辨这两个衍射峰位.假定 BLT 薄膜与 BT 一样具有赝四方(pseudotetragonal)结构,这样根据(004)(006)(008)衍射峰位,可计算出沿  $c$  轴的晶格常数( $c \approx 3.279$ nm),利用布拉格公式,可以推算出薄膜(0012)峰位的位置,确定(0012)的峰位应该在  $32.74^\circ$ ,因此在  $33.06^\circ$  的峰是(020)(200)而不是(0012)峰.

从图 1 可以看出所有薄膜均具有典型的钛酸铋层状钙钛矿型多晶结构.在较低烘烤温度(170℃)下得到的薄膜(117)择优取向明显,但是随着烘烤温度的增加,各(00 $l$ )衍射强度无明显变化,薄膜的(117)衍射峰明显地逐渐减弱.这表明烘烤温度会对 BLT 薄膜的生长取向产生明显影响.图 2 给出薄膜表面 SEM 形貌图.从图 2(a)可以看出在 170℃ 时,薄膜表面形成了很明显的棒状(rodlike)晶粒.图 2(b)和(c)给出 200 和 250℃ 时薄膜的表面形貌,可以看出棒状颗粒逐渐减少,同时,盘状(platelike)颗粒的密度增加.图 2(d)给出 300℃ 烘烤时薄膜的表面形貌,此时,几乎没有棒状的晶体颗粒,只观察到盘状颗粒.据已有的文献报道<sup>[9,10]</sup>,对于 BLT 薄膜,棒状颗粒表明薄膜有明显的(117)取向,盘状颗粒表明薄膜(00 $l$ )取向相对明显.由此可见,本文的 SEM 结果与 XRD 结果符合.

对于由溶胶-凝胶法制得的薄膜,结晶形成在薄膜与基片的界面(本文中是 Pt 底电极)和薄膜的自由表面.另外由于溶胶-凝胶法制得的薄膜中在烘烤时存在很多孔洞,这些孔洞的表面也可以看作是自由表面,同样会形成结晶<sup>[8]</sup>.在不同烘烤温度下,胶体中的溶剂和有机物质的分解情况不同,一般在 300℃ 以下很少有有机物质分解.对于溶剂而言在较低温度下的挥发并非非常剧烈,在薄膜中形成的孔洞较少,这样就减小了薄膜的自由表面积,使得薄膜的自由表面结晶趋向减弱.在较高温度下,薄膜中溶剂的挥发剧烈,甚至会伴有有机物质的分解,包括溶剂和溶质的同时分解.这样在薄膜中形成的孔洞较多,使得薄膜的自由表面积大大增加.对于 BLT 薄膜表面能最低的是(00 $l$ )面,因此在 BLT 薄膜的自由表面积增加时,其(117)取向有减弱的趋势.因此,较高的烘烤温度会导致薄膜结晶时(117)取向减弱.

图 3 给出不同烘烤温度下制得的薄膜的电滞回线.图 4 给出剩余极化强度与电场的关系.从图 3 和图 4 发现,随着烘烤温度的增加,薄膜的饱和和剩余极化强度先增强后又减弱.在 300kV/cm 电场下,不同烘烤温度下制备薄膜的剩余极化强度分别为:170℃ 为  $2P_r = 23.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 200℃ 为  $2P_r = 24.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 250℃ 为  $2P_r = 28.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 300℃ 为  $2P_r = 13.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .本文同时也制备了其他烘烤温度点(190、220 和 280℃)的样品,得到的 XRD, SEM 和剩余极化强度的现象与以上所显示的相符,即在较低温度(190℃)下(117)峰逐渐减弱,呈现混合取向结构,并显示较

大的剩余极化强度,并在 250℃ 时显示最大值.但是当温度超过 260℃ 后,随着(117)峰继续减弱,剩余极化强度开始降低.由此可见,剩余极化强度与薄膜的结晶取向无线性关系.众所周知,未掺杂的钛酸铋晶体具有很强的各向异性极化,即沿  $c$  轴的极化强度只有  $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,而沿  $a$  轴的极化强度可达  $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .相应地,沿(117)择优取向的 BLT 薄膜应该比沿(00 $l$ )取向的薄膜具有更高的剩余极化强度.因此,Sum 等人提出了 BLT 薄膜中的(117)取向对薄膜的剩余极化强度有决定作用<sup>[7]</sup>.但是,Chon 等人报道  $c$  轴择优取向(即(00 $l$ )取向)的薄膜具有较大的剩余极化强度<sup>[11]</sup>.他们认为 BLT 薄膜的自发极化方向可能与未掺杂的钛酸铋不同.因为 La 掺杂替代 Bi 可能会引起钛酸铋层状钙钛矿型结构中 Ti-O 四面体结构变形,从而在  $c$  轴方向产生较大的自发极化.

然而,本文的研究结果表明,混合取向的薄膜具有较大的剩余极化强度,这与近期的报道<sup>[8]</sup>一致.我们认为对于多晶的 BLT 薄膜,上述两种机理都会对薄膜的自发极化产生影响,从而导致(117)和(00 $l$ )混合取向的薄膜具有较大的剩余极化强度.图 5 显示 250℃ 烘烤的薄膜在经过  $3 \times 10^9$  次极化反转后无大的变化,说明该薄膜具有良好的抗疲劳性能.其他烘烤温度的薄膜同样具有良好的抗疲劳性能.

本文仅研究了烘烤温度对 BLT 铁电薄膜微观结构和铁电性质的影响.事实上在溶胶-凝胶法制备 BLT 薄膜过程中,还有许多其他因素起重要作用.我们对不同气氛下退火对薄膜性能的影响也做了研究,发现在不同气氛中(氧气、空气、氮气)退火对薄膜的结晶温度、择优取向和电学性能等都有重要影响.

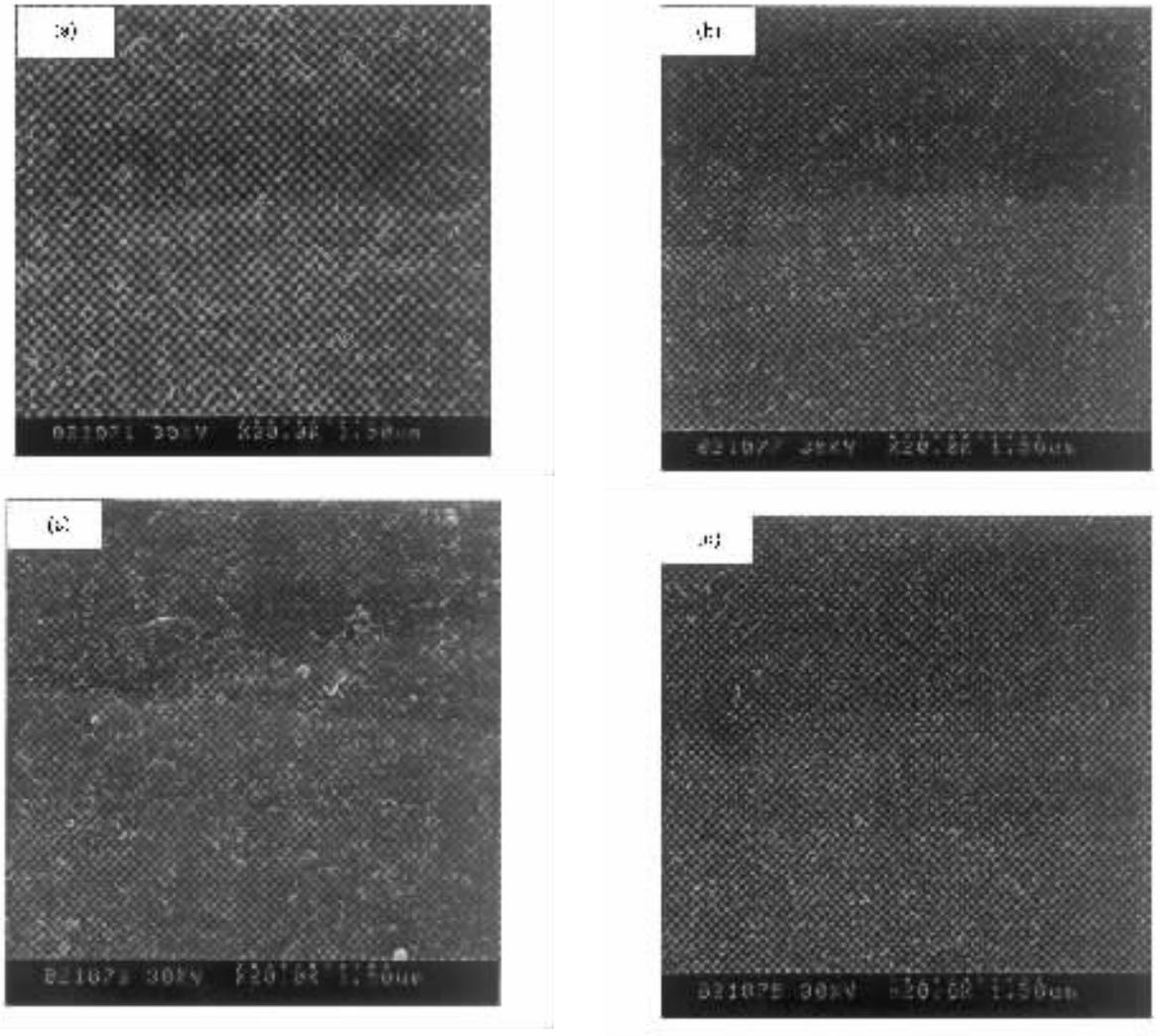


图 2 不同烘烤温度(a)170℃ (b)200℃ (c)250℃和(d)300℃下 BLT 薄膜的 SEM 图

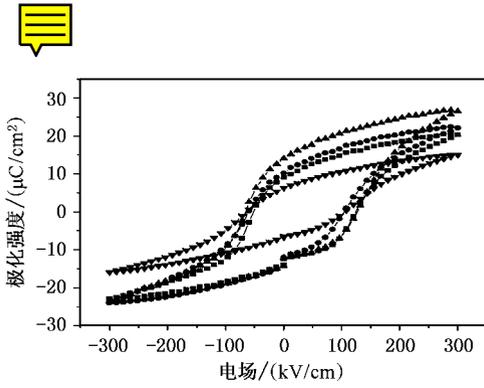


图 3 不同烘烤温度下 BLT 薄膜的电滞回线 ■ 为 170℃, ● 为 200℃, ▲ 为 250℃, ▼ 为 300℃

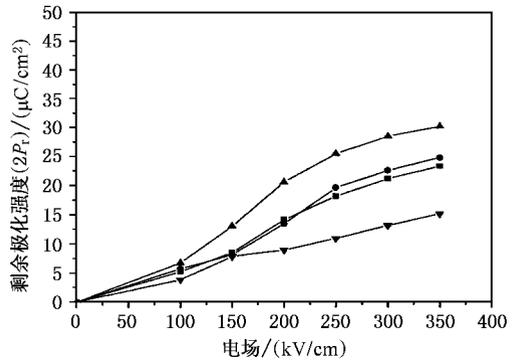


图 4 不同烘烤温度下 BLT 薄膜的剩余极化强度与电场的关系 图注同图 3

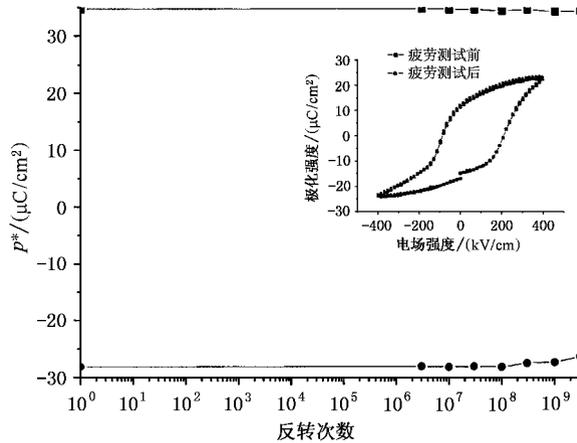


图 5 250℃烘烤的薄膜疲劳度图 内插图为疲劳测试前后的电滞回线的变化

### 4. 结 论

本文研究了不同烘烤薄膜温度对溶胶-凝胶法制备 BLT 铁电薄膜微观结构和铁电性质的影响. 在保持薄膜结晶温度和有机物分解温度相同情况下, 发现烘烤温度(即溶剂的挥发温度)对 BLT 薄膜的晶体结构、表面形貌和铁电性质均产生明显影响. 在

较低烘烤温度(170℃)下得到的薄膜(117)择优取向明显,但随着烘烤温度增加,薄膜的(117)择优取向逐渐减弱. 薄膜的表面晶粒形貌则由棒状颗粒向盘状颗粒过渡. 测量了薄膜的铁电性质,发现随着烘烤温度的增加,薄膜的剩余极化强度先增强后又减弱. 在 250℃烘烤温度下得到的薄膜具有最大的剩余极化强度,为 28.4μC/cm<sup>2</sup>. 本文对实验现象做了定性分析.

[ 1 ] Zhu J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1524 (in Chinese) [朱 骏等 2003 物理学报 **52** 1524]  
 [ 2 ] Zhao M L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊等 2002 物理学报 **51** 420]  
 [ 3 ] Zhu J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2627 (in Chinese) [朱 骏等 2003 物理学报 **52** 2627]

[ 4 ] Scott J F *et al* 1989 *Science* **246** 1400  
 [ 5 ] de Araujo P C A, Cuchiaro J D, McMillan L D, Scott M C and Scott J F 1995 *Nature* **374** 12  
 [ 6 ] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J and Jo W 1999 *Nature* **401** 682  
 [ 7 ] Sun Y M, Chen Y C, Gan J Y and Hwang J C 2002 *Appl. Phys.*

- Lett.* **81** 3221
- [ 8 ] Bao D H , Chiu T W , Naokiya W and Kazuo S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 497
- [ 9 ] Du X F and Chen I W 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3253
- [ 10 ] Kim J K , Song T K , Kim S S and Kim J H 2002 *Mater. Lett.* **57** 964
- [ 11 ] Chon U , Jang H M , Lee S H and Yi G C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3124

## The effect of baking temperature on the crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by sol-gel processing<sup>\*</sup>

Wang Qiang Shen Ming-Rong Hou Fang Gan Zhao-Qiang

( Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China )

( Received 20 May 2003 ; revised manuscript received 4 November 2003 )

### Abstract

The crystal structures , surface morphology and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( BLT ) thin films were found to be greatly affected by the baking temperature during sol-gel processing. At lower baking temperatures , the ( 117 )-orientation in the BLT thin film was preferred. However , with the increase of baking temperature , the ( 117 ) diffraction peak became weaker. In addition , the surface morphology of the films changed from rodlike to platelike. The ferroelectric properties were measured and it was found that the BLT thin film has the largest remnant polarization (  $2P_r$  )  $28.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  prepared at a baking temperature of  $250^\circ\text{C}$ .

**Keywords** : sol-gel processing , baking temperature , ferroelectrics thin films

**PACC** : 8115L , 8140G , 7780

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation for Young Scientists , China ( Grant No. 10204016 ).