

溶胶-凝胶法制备 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 薄膜 及其铁电性能研究*

方 洪¹⁾ 孙 慧¹⁾ 朱 骏¹⁾ 毛翔宇¹⁾ 陈小兵^{1)†}

1) 扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

2) 南京大学固体微结构物理实验室, 南京 210008)

(2005 年 9 月 19 日收到, 2005 年 12 月 11 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法, 在氧气气氛中和层层晶化的工艺条件下, 成功地制备了沉积在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上的铁电性能优良的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi) 薄膜, 并研究了 SBTi 薄膜的微结构、表面形貌、铁电性能和疲劳特性. 研究表明, 薄膜具有单一的层状钙钛矿结构, 且为随机取向, 薄膜表面光滑, 无裂纹, 厚度约为 725 nm. 铁电性能测试显示较饱和、方形的电滞回线, 当外电场强度为 275 kV/cm 时, 其剩余极化 $2P_r$ 和矫顽场 $2E_c$ 分别为 $24.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 137.8 kV/cm; 疲劳测试发现薄膜经过 4.4×10^{10} 次极化反转后, 基本没有显示疲劳.

关键词: 溶胶-凝胶法, 铁电薄膜, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

PACC: 7780, 8140

1. 引 言

近年来, 层状钙钛矿结构铁电材料 (Bismuth layer-structured ferroelectrics: BLSFs), 由于其具有矫顽场和漏电流低, 保持时间长, 印记小以及在铂电极上抗疲劳性能好等优点, 成为目前非易失铁电存储器 (NVRAM) 研究的主要材料^[1].

铋系层状钙钛矿结构铁电体的化学通式是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 其中 A 一般为 +1, +2 或 +3 价离子, 如 Bi, Ba, Pb, Sr, Ca, K, Na 和稀土元素等, B 一般为 +3, +4 或 +5 价离子, 如 Ti, Ta, V, Nb, W, Mo, Fe 等, m 为类钙钛矿层中氧八面体 BO_6 层数, 其中类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 与 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层交替排列^[2,3]. 铁电极化主要来源于类钙钛矿层, 铋氧层起绝缘层与空间电荷库的作用^[1,4,5]. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($m=2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$) 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$) 都是典型的 BLSFs^[1,6,7]. 其中, 对层数较少的层状钙钛矿结构铁电材料如 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的研究较多, 而对于层数较多的铁电材料如 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和

$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 的研究则相对偏少.

薄膜的生长技术以及工艺条件都会对薄膜的性能起到重要的影响. 例如, 在用 La 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 薄膜的研究中, 不同工艺制备的薄膜性能差异很大: Park 等^[6] 用脉冲激光沉积法 (PLD) 制备出 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 薄膜, 发现该薄膜疲劳性能很好, 极化反转 10^{11} 次后未出现明显疲劳, 且剩余极化 ($2P_r$) 达到 $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 ($2E_c$) 为 100 kV/cm^[6]; Watanabe 等^[8] 用金属样品有机物化学气相沉积法 (MOCVD) 制备的薄膜样品, 在掺杂量 x 从 0.0 增大到 0.9 时, $2P_r$ 和 $2E_c$ 单调递增, x=0.73 时, $2P_r$ 值约为 $16.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2E_c$ 为 260 kV/cm^[8]; Tomar 等^[9] 用溶胶-凝胶法 (sol-gel) 制备出 x=0.56 的薄膜样品, 发现其 $2P_r$ 值很大, 约为 $41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 相应的 $2E_c$ 为 200 kV/cm.

对于 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi) 铁电薄膜, 到目前为止, 曾报道过用 PLD 法制备的 SBTi 薄膜, 发现其同样具有良好的抗疲劳性能, 极化反转 10^{11} 次后无明显疲劳, 但其 $2P_r$ 仅为 $10\text{--}16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[10,11]. 溶胶-凝胶法是一种湿化学工艺, 其特点是能将所需的成分按设定的比例精确地混合在溶液中, 从而达到分子级的

* 国家自然科学基金 (批准号: 10274066) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xbchen@yzu.edu.cn

混合. 与其他镀膜工艺相比, 它不需任何真空条件和过高的温度, 而且可以同时轻易完成大面积基片上的镀膜, 且膜性能均匀性好, 层附着力强, 操作简单, 成本相对较低. 本文首次报道了溶胶-凝胶法制备 SBTi 薄膜的工艺过程, 并观测了薄膜的形貌、微结构、铁电性能和抗疲劳性能等, 发现用该方法制备的铁电薄膜不仅具有优良的铁电性能, 而且在铂电极上反转 10^{10} 后, 极化未出现明显下降.

2. 实 验

采用溶胶凝胶法和层层晶化工艺成功地制备了沉积在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上的 SBTi 薄膜. 前驱体溶液的制备过程如下: 首先按化学计量比分别将醋酸铋、醋酸锶依次溶解于醋酸水溶液, 充分搅拌至完全溶解, 其中为了防止薄膜在晶化过程中铋元素的过量挥发, 醋酸铋过量 5% mol, 然后将完全溶解后的上述溶液与适量的钛酸丁酯的正丙醇溶液混合后搅拌几小时, 加入一定量的乙酰丙酮和乙醇胺, 调节溶液的 pH 值在 3—4 左右, 最终溶液的浓度约为 0.1 mol/L.

取上述溶液在匀胶台上以 3500 r/min 的转速甩胶 30 s, 得到沉积在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上的湿膜, 将湿膜先后在 250°C 和 400°C 下分别烘烤 2 min, 再在氧气氛下晶化 10 min, 晶化温度分别为 700°C, 750°C 和 800°C. 重复上述步骤三次, 最终得到具有一定厚度的 SBTi 薄膜.

用 X 射线衍射仪 (M03XHF22 型, Cu 靶, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 加速电压为 40 kV, 射线管电流为 40 mA) 对样品的晶体结构进行了分析; 用原子力显微镜 (AFM, NANO4 型) 观察了薄膜样品的形貌; 用扫描电子显微镜 (XL-30ESEM) 测量了样品的厚度; 为测量样品的铁电性能, 用磁控溅射在样品表面溅射一层金属铂作为上电极, 从而形成铂/ SBTi 薄膜/衬底的电容结构, 上电极面积为 $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, 用 RT66A 和 RT6000 铁电测量仪测量了 SBTi 薄膜的电滞回线和疲劳性能.

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的晶体结构

图 1 是分别在 700°C, 750°C, 800°C 下氧气氛中晶化 30 min 后的 SBTi 薄膜样品在常温下的 X 射线

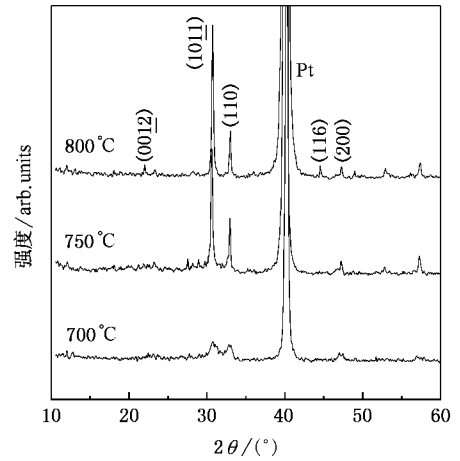


图 1 在不同温度下氧气氛中晶化 30 min 后的 SBTi 薄膜样品的 X 射线衍射谱

衍射谱. 由图可以看出, 700°C 晶化时, 只出现 (1011) (110) 两个较为明显的峰, 其中 (1011) 峰为 SBTi 的特征峰, 而且峰比较宽, 强度也很小, 这是由于晶化温度比较低, 样品的晶体结构还没有完全形成. 随着晶化温度的升高, X 射线衍射峰的强度迅速增大, 且峰变尖锐, 没有出现焦绿石等其它杂相, 说明层状钙钛矿结构已经形成. 当晶化温度为 800°C 时, 出现了 (0012) (116) (200) 等较为清晰的衍射峰, 说明 SBTi 薄膜的晶体结构更加趋于完整, 而且薄膜是随机取向的.

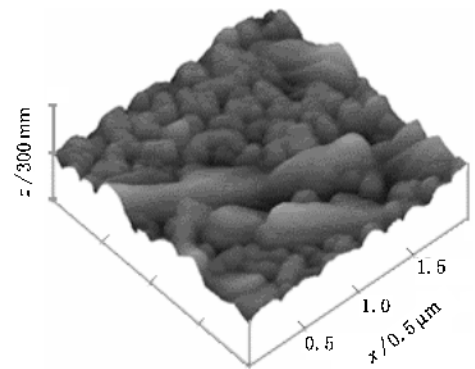


图 2 800°C 晶化的 SBTi 薄膜的 AFM 表面形貌图

3.2. 表面形貌

用原子力显微镜 (AFM) 观察了 700°C, 750°C, 800°C 晶化的 SBTi 薄膜样品的表面形貌, 发现薄膜的晶粒逐渐增大, 图 2 给出了 800°C 晶化的薄膜样品的 AFM 表面形貌图. 从图中可以看出, 薄膜表面光滑, 无裂痕, 由棒状晶粒组成, 晶粒宽度在 250 nm

左右,部分棒状晶粒横躺或斜躺在衬底平面上.由于晶粒的形状受到制备温度与表面能的影响,晶粒表面能低的晶面在生长过程中容易结合,晶粒在这个方向上生长速度较快,反之较慢^[12].我们用溶胶-凝胶法制备的 SBTi 薄膜的晶粒可能沿 *c* 方向的面能比较低,所以晶粒沿 *c* 方向生长比较快,形成棒状晶粒,从棒状晶粒的生长方向可以看出,晶粒的取向是随机的,与 X 射线衍射的结果一致.而图 3 则给出了该薄膜样品的描电子显微镜 (SEM) 的断面图.从图中可以看出,薄膜生长均匀,致密,界面清晰,薄膜的厚度大约在 725nm 左右.

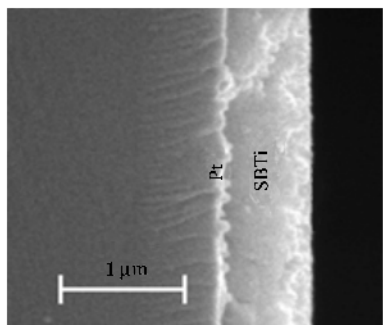


图 3 800℃晶化的 SBTi 薄膜断面的 SEM 图

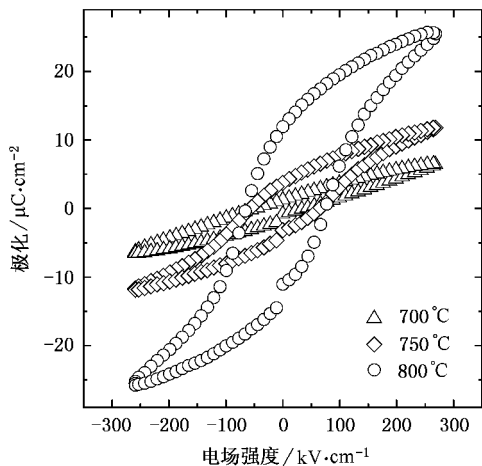


图 4 不同晶化温度下 SBTi 薄膜的电滞回线图 外加电场强度为 275kV/cm

3.3. 铁电性能

图 4 是在不同的晶化温度下 SBTi 薄膜的电滞回线图,外加电场强度为 275kV/cm.从图中可以看出,在 700℃,750℃和 800℃晶化的 SBTi 薄膜都具有良好的电滞回线,所不同的是,当晶化温度为 700℃

和 750℃时,薄膜的剩余极化较小, $2P_r$ 分别为 $1.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $6.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$;当晶化温度升高至 800℃时,回线的矩形度变好, $2P_r$ 增大为 $24.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2E_c$ 为 $137.8\text{kV}/\text{cm}$.结合薄膜的 X 射线衍射谱和表面形貌图分析,700℃晶化的薄膜 $2P_r$ 值很小,是因为晶化温度太低,还没有形成良好的晶体结构,随晶化温度升高, SBTi 薄膜的晶体结构趋于完整,晶粒明显增大,所以 $2P_r$ 持续增大.图 5 给出了 800℃晶化的 SBTi 薄膜的 $2P_r$ 和 $2E_c$ 随外加电场强度的变化关系,图 6 则给出了 800℃晶化的 SBTi 薄膜在不同电场强度下的电滞回线图.可见,当外加电场强度约小于 $150\text{kV}/\text{cm}$ 时,薄膜的剩余极化随着电场强度的增大而迅速增大;当电场强度继续增大时,剩余极化增大的趋势趋于平缓,说明薄膜的剩余极化已经趋于饱和.

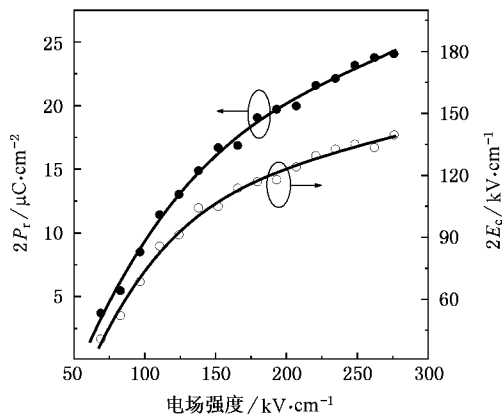


图 5 800℃晶化的 SBTi 薄膜的 $2P_r$ 和 $2E_c$ 随所加电场强度的变化曲线

Zhang 等^[7]报道的 PLD 法制备的 SBTi 薄膜,在 $200\text{kV}/\text{cm}$ 的电场强度下, $2P_r$ 为 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右(饱和极化约为 $14.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$),而我们用溶胶-凝胶法制备的 SBTi 薄膜的 $2P_r$ 约为 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2E_c$ 为 $137.8\text{kV}/\text{cm}$,与前者相比, $2P_r$ 提高了近 100%.这主要是因为本文中制备的 SBTi 薄膜为随机取向.在层状钙钛矿结构铁电材料中,*c* 方向的极化很小,*a/b* 方向 $2P_r$ 较大,所以 *c* 取向的薄膜是不利于获得大的剩余极化的^[2,43,44].Zhang 等^[11]在另一报道中,用 PLD 法制备的混合取向的 SBTi 薄膜, $2P_r$ 在外加电场强度 $E = 270\text{kV}/\text{cm}$ 时为 $16\mu\text{C}/\text{cm}^2$.而本文中用溶胶-凝胶法制备的 SBTi 薄膜,在相同的电场强度下, $2P_r = 24\mu\text{C}/\text{cm}^2$,比用 PLD 法制备的随机取向的 SBTi 薄膜增大约 50%.这与制备工艺的不同有关,溶胶-

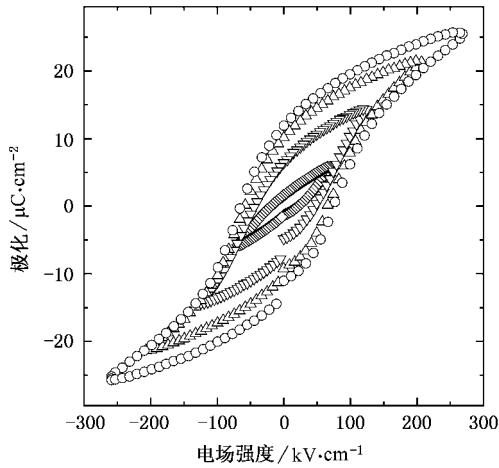


图 6 800°C 晶化的 SBTi 薄膜在不同电场强度下的电滞回线图

凝胶法与 PLD 法制备的薄膜相比,晶粒生长组分均匀,且尺寸较大,并且由于采用层层晶化工艺,薄膜在厚度方向上的晶化均匀程度好于用一次晶化工艺制备的薄膜,这也有利于改善薄膜的性能。

图 7 为在测试信号的频率为 1MHz,最大电压为 8V 下,极化强度随极化反转次数的变化曲线。由图可见,薄膜在经过 4.4×10^{10} 次极化反转后,极化仅下降了 5.5%,基本没有出现疲劳。图 7 中的插图是薄膜在疲劳测试前后的电滞回线图。由图可见在疲劳测试前后,回线的形状基本没有发生改变。Sol-gel 制备的 SBTi 薄膜不仅在高频下抗疲劳性能优良,而且在低频下,材料同样具有较好的抗疲劳性能。图 8 为测试频率为 100kHz 时,薄膜的极化强度随极化反转次数的变化曲线。由图可见,薄膜在经过 3×10^9 次极化反转后,极化仅下降了 1.3%。

在以前的研究中认为,层状钙钛矿结构的铁电薄膜在铂电极上的抗疲劳性能与材料的空间电荷密切相关。一般认为氧空位是造成空间电荷的主要因素之一,所以氧空位越少,抗疲劳性能越好。Park 等^[15]用 X 射线电子发射谱对 BIT 薄膜进行了研究,发现伴随着 Bi 的挥发,材料中会产生大量的氧空位,损坏材料的抗疲劳性能^[15]。SBTi 薄膜的抗疲劳性能优于 BIT,这与二者在晶体结构上的差异有关: SBTi 与 BIT 相比,除了多两层类钙钛矿层外,最大的差别在于类钙钛矿层中的 A 位离子,SBTi 的 A 位有两个 Sr^{2+} 离子和两个 Bi^{3+} 离子,而 BIT 只有两个 Bi^{3+} 离子,由于 Sr 的熔点高, Sr-Ti-O 铁电体的稳定性好,所以 Sr^{2+} 离子占据 SBTi 中 A 位,可以降低 A 位中 Bi 的相对含量,抑制由于 Bi 的挥发而造成的

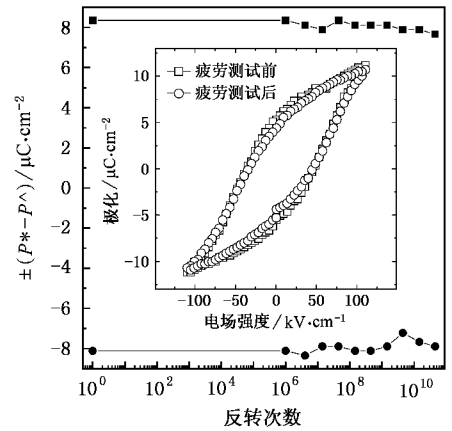


图 7 SBTi 薄膜在 1MHz 的测试信号下极化强度随极化反转次数的变化曲线

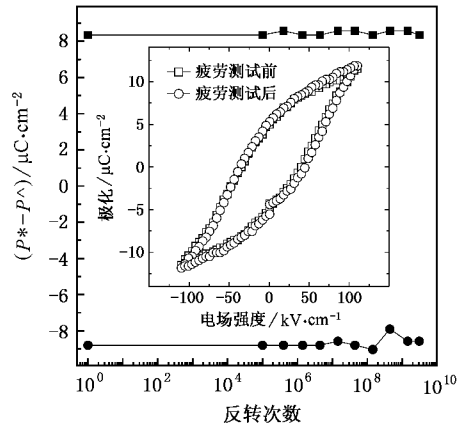


图 8 SBTi 薄膜在 100kHz 的测试信号下极化强度随极化反转次数的变化曲线

氧空位,降低空间电荷浓度,从而使材料的抗疲劳性能大大提高^[7,10]。这也可以解释 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜具有优异的抗疲劳性能:因为 Sr 的稳定性较强,类钙钛矿层 SrTa_2O_7 稳定性较好,导致 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜抗疲劳性能很好^[16]。

4. 结 论

本文采用溶胶-凝胶法成功制备了铁电性能优良的 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 薄膜。薄膜为随机取向,表面光滑,平整,无裂纹,晶粒呈棒状,厚度在 725nm 左右。薄膜的剩余极化 $2P_r$ 约为 $24\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场 $2E_c$ 为 $137.8\text{kV}/\text{cm}$ 并且在铂电极上具有优良的抗疲劳性能。

- [1] Paz de Araujo C A , Cuchlaro J D , McMillan L D , Scott M C , Scott J F 1995 *Nature (London)* **374** 627
- [2] Irie H , Miyayama M , Kudo T 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4089
- [3] Yang P X , Deng H M , Zhu 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] Robertson J , Chen C W , Warren W L , Gutleben C D 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1704
- [5] Kim S K , Miyayama M , Yanagida H 1996 *Mater. Res. Bull.* **31** 121
- [6] Park B H , Kang B S , Bu S D , Noh T W , Lee J , Jo W 1999 *Nature (London)* **401** 683
- [7] Hirose M , Suzuki T , Oka H , Itakura K , Miyauchi Y , Tsukada T 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5561
- [8] Watanabe T , Funakubo H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6533
- [9] Tomar M S , Melgarejo R E , Hidalgo A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 341
- [10] Zhang S T , Xiao C S , Fang A A , Yang B , Sun B , Chen Y F , Liu Z G , Ming N B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3112
- [11] Zhang S T , Yang B , Webb J F , Chen Y F , Liu Z G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4599
- [12] Kim C H , Lee J K , Suh H S , Yi J Y , Hong K S , Hahn T S 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1495
- [13] Yi I S , Miyayama 1997 *Jpn. J. Appl. Phys. part 1* **36** L1321
- [14] Kazuyuki K , Suzuki , Nishizawa K , Miki T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **79** 397
- [15] Park B H , Hyun S J , Bu S D , Noh T W , Lee J , Kim H D , Kim T H , Jo W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1907
- [16] Kang B S , Park B H , Bu S D , Kang S H , Noh T W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2644

Ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ thin films prepared by Sol-Gel method^{*}

Fang Hong¹⁾ Sun Hui¹⁾ Zhu Jun¹⁾ Mao Xiang-Yu¹⁾ Chen Xiao-Bing^{1)†}

¹ *College of Physics Science and Technology , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China*

² *National Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210008 , China*

(Received 19 September 2005 ; revised manuscript received 11 December 2005)

Abstract

High quality $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (SBTi) ferroelectric thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates were successfully prepared using the sol-gel method. The microstructure, ferroelectric properties and fatigue characteristics of SBTi thin films were investigated. The results show that the films with smooth surface are of single phase of SBTi and randomly oriented. The well-saturated ferroelectric hysteresis loops and the fatigue properties were obtained by hysteresis measurements using a metal-ferroelectric-metal structure. The remnant polarization ($2P_r$) and coercive field ($2E_c$) reached to $24.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $137.8\text{kV}/\text{cm}$, respectively in the electric field of $275\text{kV}/\text{cm}$. No fatigue was observed up to 4.4×10^{10} switching cycles.

Keywords : Sol-Gel , ferroelectric thin film , $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$

PACC : 7780 , 8140

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274066).

[†] Corresponding Author. E-mail : xbchen@yzu.edu.cn