

文章编号: 1000-324X(2007)06-1192-05

TiO₂ 种子层对 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ 铁电薄膜的结晶取向和铁电性能的影响

李 佳, 于 军, 彭 刚, 王耘波, 周文利

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 用 sol-gel 法分别制备了直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上和加入了 TiO₂ 种子层的 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ (BNT) 铁电薄膜, 研究了种子层对 BNT 薄膜结构和电学性能的影响. XRD 结果表明直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BNT 薄膜具有 (117) 和 (001) 的混合取向, 而加入 TiO₂ 种子层之后薄膜的最强峰为 (200) 取向; FE-SEM 显示具有 TiO₂ 种子层的 BNT 薄膜, 其表面主要是由具有非 *c* 轴取向的晶粒组成且更为致密; 直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 薄膜的剩余极化 P_r 值分别为 26 和 43.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 分别为 91 和 80.5 kV/cm; 疲劳测试表明两种薄膜均具有良好的抗疲劳特性, TiO₂ 种子层的引入并没有降低 BNT 薄膜的疲劳特性; 两种薄膜的漏电流密度均在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ 之间.

关 键 词: sol-gel; Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂; 铁电薄膜; TiO₂ 种子层

中图分类号: TM223 **文献标识码:** A

Effect of TiO₂ Seeding Layer on Crystalline Orientation and Ferroelectric Properties of Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Thin Films

LI Jia, YU Jun, PENG Gang, WANG Yun-Bo, ZHOU Wen-Li

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ (BNT) thin films with and without a TiO₂ seeding layer were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by sol-gel method at 750°C. The effect of seeding layer on structural and electrical properties of BNT thin films was investigated. X-ray diffraction pattern shows that the BNT thin film deposited directly on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate exhibits predominantly (117) and (001) orientation while the BNT thin film grow on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate with a TiO₂ seeding layer show a highly *a* axis orientation with the (200) strongest peak. The BNT thin film with a TiO₂ seeding layer is a more dense and homogeneous than that deposite directly on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The P_r and E_c values of BNT films with and without TiO₂ layer are 43.6 and 26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and 91 and 80.5 kV/cm, respectively. The fatigue test exhibits a very strong fatigue endurance up to 10^9 cycles for both films. The addition of TiO₂ seeding layer does not decrease the fatigue characteristic of BNT thin film. The leakage current density are generally in the order of $10^{-6} - 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ for both samples.

Key words: sol-gel; Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂; ferroelectric thin film; TiO₂ seeding layer

1 引言

Bi₄Ti₃O₁₂ 铁电薄膜作为典型层状结构的代表, 由于其具有快的转向速度, 与金属电极之间

好的抗疲劳特性和保持特性成为应用于铁电存储器的最热点材料之一^[1-4]. Bi₄Ti₃O₁₂ 铁电薄膜具有很强的各向异性, 沿着 *c* 轴和 *a* 轴, 它的自发极

收稿日期: 2006-11-27, 收到修改稿日期: 2007-01-04

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (90407023)

作者简介: 李 佳 (1981-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 于 军. E-mail: jyu@mail.hust.edu.cn

化强度分别是 4.0 和 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[5,6]. 由于其具有高度的 c 轴取向, 测试得到的剩余极化通常很小. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的铁电性能与取向有密切的关系, 因此制备高度非 c 轴取向的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜具有特别的意义^[7]. 近年来许多学者试图采用不同的制备方法和使用不同的底电极来制备非 c 轴取向的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜以提高其剩余极化值^[8,9].

通常制备 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的衬底为 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, Pt 作为电极具有化学稳定性和相对低的扩散等优点, 而 TiO_2 作为过渡层, 起到增强 Pt 和 SiO_2/Si 基底的粘接性的作用. 研究发现, 纯 Pt 电极并不是适合钙钛矿成核的理想电极, 因为钙钛矿薄膜在纯 Pt 电极上成核密度低, 而 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 电极中高温退火后少量扩散到了 Pt 的表面的 TiO_2 则被认为在钙钛矿相的成核过程中起到了重要的作用^[10-12]. 目前一些研究工作通过使用 Pt-Ti 合金作电极或利用 Ti 在 Pt 电极表面的扩散效应来制备更好结晶取向的 PZT 薄膜, 但关于其对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜性能影响的报道较少.

本工作用溶胶-凝胶法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上分别制备了用 Nd^{3+} 离子取代的钛酸铋, $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT) 铁电薄膜和用 TiO_2 作为种子层的 BNT, 用 X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科公司 PANalytical B.V., χ' Pert PRO) 分析了样品的相结构、结晶取向和结晶度, 用扫描电子显微镜 (FEI 公司, Sirion 200) 观察了样品的表面形貌. 用铁电性能测量仪 (Radiant Technology RT66A) 测量了样品的铁电性能和疲劳特性. 通过测试比较了 TiO_2 种子层对 BNT 薄膜结构和电学性能的影响.

2 实验

采用硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸钕 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸正四丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料, 乙酰丙酮为熬合剂, 乙二醇甲醚为溶剂, 按照化学式 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 计量比称量后分别溶解并混合后搅拌均匀, 得到淡黄色的清亮溶液, 浓度为 0.1mol/L 左右. 其中以 10% 过量硝酸铋补偿热处理过程中的铋挥发.

实验中衬底采用 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, 在其中一块基片上用磁控溅射法制备厚度约为 10nm 的薄 TiO_2 种子层. 直接沉积和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的沉积顺序如图 1 所示. 利用 KW-4A 型台式匀胶机分别在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底和具有 TiO_2 种子层的衬底上进行旋转镀膜, 甩胶速度约为 $3000\text{r}/\text{min}$ 、甩胶时间 30s , 每甩一层膜后先在 300°C 保温 5min ,

然后升温到 400°C 保温 10min , 进行溶剂的挥发和有机物的分解, 之后随炉冷却. 这样重复 5 层. 最后于 750°C 下退火 30min , 在氧气气氛中进行, 氧气流量为 $1\text{L}/\text{min}$. 薄膜制备完成后, 为测试其电学性能, 用磁控溅射方法制作 Pt 上电极阵列, 电极的面积为 $3.85 \times 10^{-3}\text{cm}^2$.

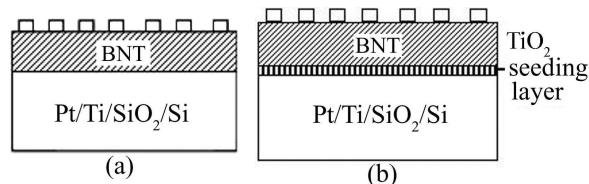


图 1 在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上直接沉积和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的沉积顺序

Fig. 1 Schematic diagram of BNT thin films with and without TiO_2 seeding layer

(a) Deposit directly on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate; (b) With a TiO_2 seeding layer

3 结果和讨论

3.1 BNT 薄膜的相组成

图 2(a) 和 2(b) 是在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO_2 种子层的 BNT 铁电薄膜经过 750°C 退火的 XRD 图谱. 将图谱中的峰位和标准的钛酸铋粉末衍射数据对比, 得知二者相一致, 由此可知, 铈的引入没有产生杂相, 而且铋的取代也没有改变钛酸铋的晶格对称性, 仍然保持铋系层状钙钛矿结构. 直接沉积在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$

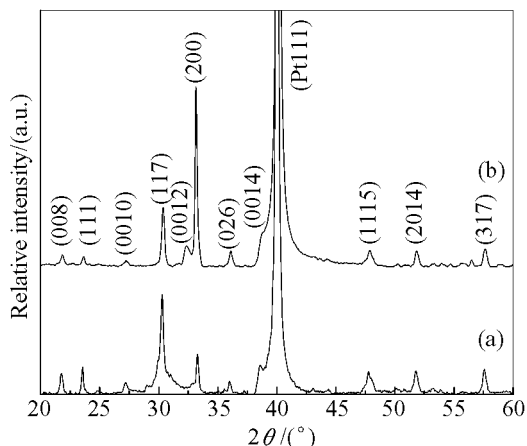


图 2 在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上直接沉积和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the BNT thin films on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates with and without TiO_2 seeding layer

(a) Deposit directly on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate; (b) With a TiO_2 seeding layer

衬底上的 BNT 薄膜具有高度的随机取向, 其中 (117) 峰为最强峰. 而对于用 TiO_2 作种子层的 BNT 薄膜, (200) 的强度显著增大, 取代 (117) 峰成为最强峰. 众所周知, 未掺杂的钛酸铋晶体沿 a 轴的极化强度大于沿 c 轴. 因此, 沿 (200) 择优取向的 BNT 薄膜应比沿 (117) 取向的薄膜具有更高的剩余极化强度.

为了比较 TiO_2 种子层对 BNT 薄膜取向程度的影响, 计算了图 2(a) 和 2(b) 中 a 轴取向的程度 $\alpha_{(100)}$, 定义如下:

$$\alpha_{(100)} = \sum I_{100} / \sum I_{hkl}$$

其中 I_{100} 和 I_{hkl} 分别代表薄膜中 (100) 和 (hkl) 峰的强度. 可以发现, 直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BNT 薄膜的 a 轴取向度为 13.4%, 而具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的取向度为 84.9%. 由此可见, TiO_2 种子层对于 BNT 薄膜的取向具有重要的作用. 这种取向的变化是由于 TiO_2 种子层的存在降低了 BNT 铁电薄膜的成核能, 在 BNT 铁电薄膜和电极之间提供更多的 (200) 晶核, 从而使 BNT 薄膜能容易地沿 (200) 方向晶化, 表现为 a 轴择优取向.

3.2 BNT 薄膜的形貌

用场发射扫描电镜对在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO_2 种子层的 BNT 铁电薄膜的表面形貌进行了观察, 如图 3(a) 和 3(b) 所示. 薄膜表面光滑致密、均匀、无裂纹. 从图中可以看出, 增加了 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的晶粒生长优于直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BNT 薄膜, 表现为晶粒更细小、分布更加均匀. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶格常数是 $a=5.45\text{\AA}$, $b=5.41\text{\AA}$, $c=32.83\text{\AA}$, 其中 a 、 b 轴平行于薄膜平面, c 轴为垂直于薄膜平面方向. 研究表明, BNT 薄膜中圆盘状晶粒主要对应于薄膜的 c 轴取向, 而棒状的晶粒主要对应于 (117) 和 (200) 取向. 从图中可以看出对于直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BNT 薄膜, 其表面主要由具有 c 轴取向的晶粒组成, 而对于具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜, 其表面则主要是由非 c 轴取向的晶粒组成. 从扫描电镜上所观察到的结果与 XRD 数据有很好的吻合. 同时从图中还可以看出, 具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的表面更为致密, 这是因为 Pt 电极上薄的 TiO_2 种子层可以使薄膜具有更高的成核密度从而导致形成更为致密的表面.

3.3 BNT 薄膜的铁电性能

图 4 为在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO_2 种子层的 BNT 铁电薄膜

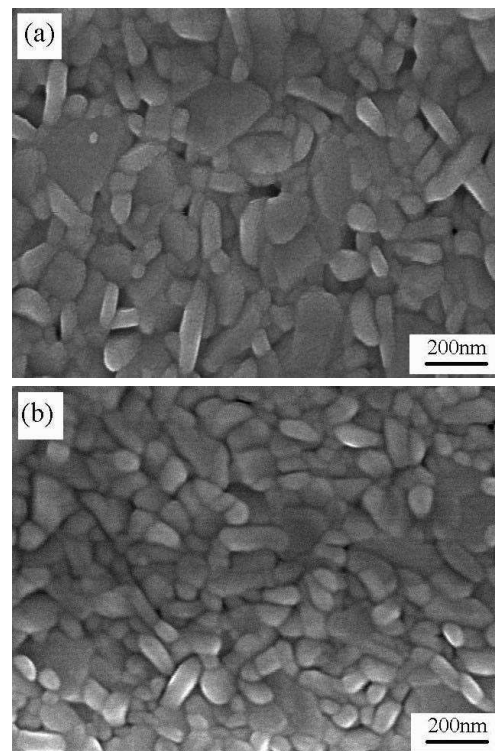


图 3 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的 FE-SEM 表面形貌图像

Fig. 3 FE-SEM surface morphologies of the BNT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates with and without TiO_2 seeding layer

(a) Deposit directly on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate; (b) With a TiO_2 seeding layer

的极化 - 电压 (P - V) 曲线. 两种薄膜都具有饱和的电滞回线, 在电压为 14V 时, 直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的剩余极化 P_r 值分别为 26 和 $43.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 分别为 91 和 $80.5 \text{kV}/\text{cm}$. 从图中可以看出, 具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的电滞回线矩形度更高, 剩余极化值更大, 这是因为 XRD 图中 (200) 峰的强度增加所致.

图 5(a) 和 5(b) 是在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO_2 种子层的 BNT 铁电薄膜在电压为 5V 频率为 1MHz 的双极方波下经过 10^9 循环后的疲劳特性. 图中 P^* 为两个相反的极化脉冲之间的转向极化, P^\wedge 是在此两个脉冲之间的非转向极化, P^* 和 P^\wedge 是衡量铁电薄膜性能的重要参数. 从图中可以看出, 随着循环次数的增加, 直接沉积和具有 TiO_2 种子层的 BNT 薄膜的 P^* 值均稍有些下降, 而 P^\wedge 值则几乎保持不变. 疲劳测试表明两种薄膜均具有良好的抗疲劳特性, TiO_2 种子层的引入并没有降低 BNT 薄膜的疲劳特性.

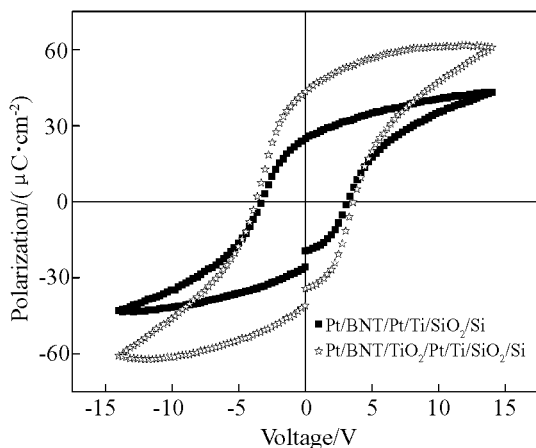


图 4 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 薄膜的 P - V 曲线

Fig. 4 P - V curves of the BNT thin films with and without TiO₂ seeding layer

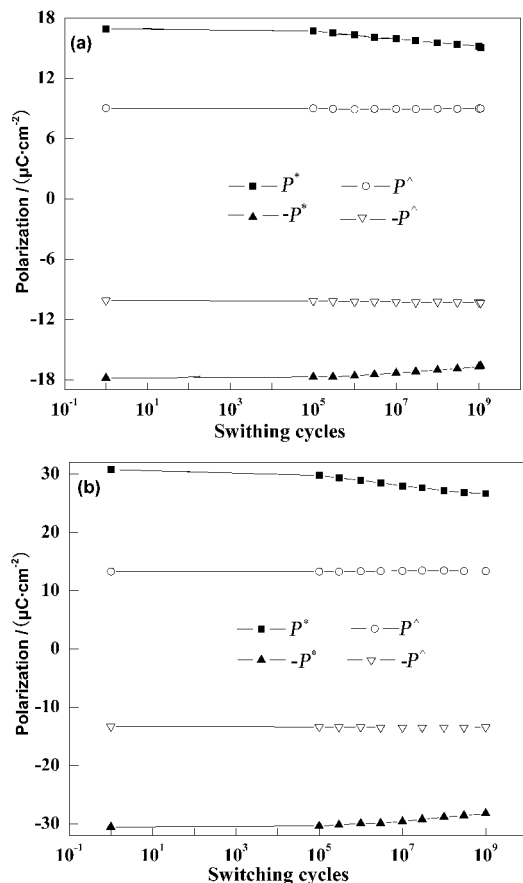


图 5 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 薄膜的疲劳特性

Fig. 5 Fatigue endurance of the BNT film with and without TiO₂ seeding layer

(a) Deposite directly on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate; (b) With a TiO₂ seeding layer

图 6 是在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 铁电薄膜

的漏电流密度与电场强度之间的关系. 从图中可以看出, 具有 TiO₂ 种子层的 BNT 铁电薄膜的漏电流密度在电场强度为正和负时稍有不对称, 这是因为 Pt/BNT/TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si 结构的不对称引起的. 当电场强度为负时, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 铁电薄膜的漏电流密度大小相当, 在 -3.0V (约为 100kV/cm) 时为 $2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. 当电场强度为正时, 具有 TiO₂ 种子层的 BNT 铁电薄膜的漏电流密度比在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积的 BNT 薄膜增加得稍快一些, 但均在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 之间. 在薄膜中, 晶粒边界和空位缺陷为漏电流的主要通道, 晶界比例的增加会导致漏电流密度增大. 从图 3 中可以看出, 具有 TiO₂ 种子层的 BNT 铁电薄膜的晶粒更为细小, 晶界的比例更大, 因此其漏电流密度比直接沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BNT 薄膜的稍大些.

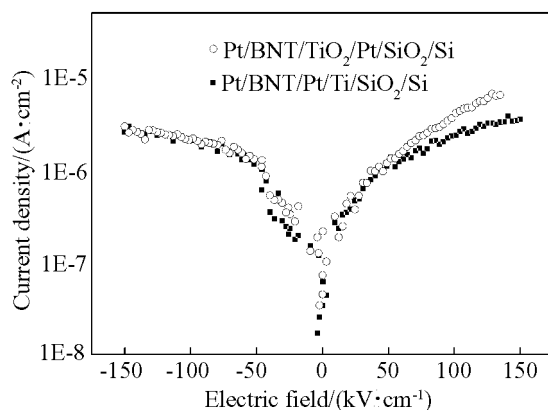


图 6 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上直接沉积和具有 TiO₂ 种子层的 BNT 薄膜的漏电流密度

Fig. 6 Electric field dependence of leakage current density for BNT film with and without TiO₂ seeding layer

4 结论

采用 sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 BNT 铁电薄膜. 通过加入 TiO₂ 种子层使薄膜的 a 轴取向度大大增强, 剩余极化 P_r 由 $26 \mu\text{C/cm}^2$ 增加到 $43.6 \mu\text{C/cm}^2$. TiO₂ 种子层能够降低 BNT 铁电薄膜的成核能, 使 BNT 薄膜能容易地沿 a 轴方向晶化从而得到更大的剩余极化值. 同时 TiO₂ 种子层的加入使 BNT 薄膜具有更高的成核密度, 得到更为细小、分布更加均匀的表面形貌. 具有 TiO₂ 种子层的薄膜的疲劳和漏电流特性并没有明显降低. 实验表明, 加入 TiO₂ 种子层是改善 BNT 薄膜铁电性

能的有效的方法.

参考文献

- [1] Zhang S T, Zhang X J, Cheng H W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (21): 4378–4380.
- [2] Haoshuang Gu, Kuang Anxiang, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (9): 1209–1210.
- [3] Watanabe T, Kojima T, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (3): 1518–1521.
- [4] Yao Y Y, Song C H, Bao P, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **95** (6): 3126–3130.
- [5] Li J H, Qiao Y, Liu X L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (15): 3193–3195.
- [6] Hardy A, Nelis D, Vanhoyland G, *et al.* *Thin Solid Film*, 2005, **492** (1): 105–113.
- [7] 周幼华, 郑启光, 杨 光, 等 (ZHOU You-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1230–1236.
- [8] Lee H N, Hesse D, Zakharov N, *et al.* *Science*, 2002, **296**: 2006–2009.
- [9] Gang A, Snedden A, Lightfoot P, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **96** (6): 3408–3412.
- [10] Bouregba R, Poullain G, Vilquin B, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35** (9): 1381–1390.
- [11] Abe K, Tomita H, Toyoda H, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30** (9B): 2152–2160.
- [12] Muralt P, Maeder T, Sagalowicz L, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (7): 3835–3841.