

纳米结构铁电膜的制备和物性及微结构表征

朱信华, 宋 晔, 杭启明, 朱健民, 周顺华, 刘治国

(南京大学 物理学院 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要: 采用脉冲激光淀积法在硅基氧化铝纳米有序孔膜版介质上(膜版孔径平均尺寸 25 nm, 内生长 Pt 纳米线作为底电极一部分)制备了纳米结构的 BaTiO₃ 铁电膜(膜厚 25nm), 并对其铁电和介电性能以及微结构进行了表征. 结果表明, BaTiO₃ 铁电纳米膜的介电常数随着测量频率的增加($10^3 \sim 10^6$ Hz)从 196 缓慢下降到 190; 介电损耗在低频区域($10^3 \sim 10^5$ Hz)从 0.005 缓慢增加到 0.007, 而在高频区域($>10^5$ Hz)快速增加到 0.013. 薄膜的剩余极化强度约为 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强约为 680 kV/cm. 剖面(S)TEM 像表明, BaTiO₃ 铁电纳米膜与 Pt 纳米线(底电极)直接相连, 它们之间的界面具有一定程度的弯曲. 为兼顾氧化铝纳米有序孔膜版内的金属纳米线有序分布及 BaTiO₃ 纳米膜的结晶度, 选择合适的退火温度是制备工艺中的关键因素.

关 键 词: BaTiO₃; 纳米结构铁电膜; 介电和铁电性能; 微结构

中图分类号: TM22; TB383; TN16

文献标识码: A

Fabrication, Physical Properties and Microstructural Characterization of Nanostructured Ferroelectric Films

ZHU Xin-Hua, SONG Ye, HANG Qi-Ming, ZHU Jian-Min, ZHOU Shun-Hua, LIU Zhi-Guo

(National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: By using pulsed laser deposition method, nanostructured BaTiO₃ ferroelectric films (with a thickness of 25 nm) were grown on Si substrates and coated by nanoporous alumina membranes (NAMs) with an average pore size of 25 nm. Metal Pt nanowires were embedded in NAMs as a part of the bottom electrode. The dielectric and ferroelectric properties, and microstructure of the nanostructured BaTiO₃ films were characterized. The results show that the dielectric constant of the BaTiO₃ nanofilms is decreased slowly from 196 to 190 as the increase of measured frequency from 10^3 Hz to 10^6 Hz, and their dielectric loss is increased slowly from 0.005 to 0.007 in the low frequency range from 10^3 Hz to 10^5 Hz, whereas quickly increased up to 0.013 at high frequencies over 10^5 Hz. The remanent polarization and the coercive field of the BaTiO₃ nanofilms are $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 680 kV/cm, respectively. Cross-sectional (scanning) transmission electron microscope (TEM) images demonstrate that the BaTiO₃ nanofilms contact directly with the Pt nanowires, and the interface between them has some degree of waviness. Suitable post-annealing temperature is the critical processing parameter of fabricating nanostructured ferroelectric films as considering a trade-off between the ordered degree of metal nanowires within NAMs and the crystallinity of ferroelectric nanofilms.

Key words: BaTiO₃; nanostructured ferroelectric films; dielectric and ferroelectric properties; microstructure

纳米结构的铁电薄膜在非挥发铁电随机存储器 (NV-FeRAM) 方面具有重要的应用价值, 在世界范

围内受到广泛关注^[1]. NV-FeRAM 具有非易失性、耐辐照能力强、低功耗和数据传输快等优点, 广泛应

收稿日期: 2009-12-25; 收到修改稿日期: 2010-02-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(10874065); 教育部回国留学人员科研启动基金

National Nature Science Foundation of China(10874065); The Foundation of the Ministry of Education of China for Outstanding Young Teachers in University

作者简介: 朱信华(1967-), 男, 教授. E-mail: xhzhu@nju.edu.cn

用于便携式电子产品(如个人数据智能卡、数码摄像机、手提电脑等)。随着微电子技术的发展,人们迫切需要数据传输快、存储密度高的 NV-FeRAM。根据 2005 年国际半导体工业协会公布的 FeRAM 最新发展路线图(ITRS)可知^[2], 2010 年 FeRAM 的特征尺寸在 50 nm 以下;同时其结构也由平面型转为三维 (3D) 结构。为了使铁电存储器存储密度达到千兆级(Gbit)水平,纳米尺度 3D 结构的铁电电容器制备、物性及微结构的表征成为亟待解决的问题^[3]。

目前主要有两种技术路线制备铁电体纳米结构^[4]: (1) 物理方法(从上到下), 如聚焦离子束(FIB)^[5]、电子束光刻^[6]、纳米印痕光刻^[7]; (2) 化学方法(自下到上), 如气相法^[8]、胶体化学的自组织组装技术^[9]。与物理方法相比较, 化学自组织方法可以制备横向尺寸为 10 ~ 50 nm 的铁电体纳米结构(远小于目前任何物理方法获得的尺寸), 但它面临铁电体纳米结构无序分布的难题。在纳米尺度上控制铁电体(量子点)的有序排列并控制相邻铁电体之间的距离, 是一个具有挑战性的课题。过去的研究工作大多基于铁电体纳米颗粒在衬底支撑物上的化学自组织原位生长, 这种方法很难控制铁电体纳米颗粒的尺寸分布以及其在支撑物上的有序分布。为解决这个问题, 可考虑使用纳米有序孔膜板法制备铁电体有序纳米结构。然而, 直到最近, 人们才开始尝试利用这种方法制备铁电体有序纳米结构^[10-14], 其主要原因是铁电体材料大多是多组份氧化物, 需要苛刻的高温晶化条件并且受到铁电体尺寸效应的限制, 因此这种方法面临诸多技术挑战。

本工作在硅基氧化铝纳米有序孔膜版介质(孔径平均尺寸 25 nm, 内生长 Pt 纳米线作为底电极一部分)上, 利用脉冲激光淀积(PLD)法在该衬底上制备纳米结构的 BaTiO₃ 铁电薄膜(厚度为 25 nm), 对其介电和铁电性能进行了表征; 利用(扫描)透射电

子显微电镜((S)TEM)研究了纳米结构铁电膜的微观结构以及铁电膜与 Pt 纳米线之间的界面微结构, 为优化纳米结构铁电膜的制备工艺提供了科学依据。

1 实验方法

1.1 硅基多孔氧化铝衬底材料制备

首先在 Si(100)衬底上采用射频溅射法制备 Ta (45 nm)/Au (5nm) 底电极, 其中 Ta 层起到增强连接作用(bonding layer)。在 Au 底电极上直流溅射高纯铝层(厚度约 400 nm), 然后在 0.3mol/L 草酸溶液中施加不同的电压 (20~40V) 进行阳极氧化处理, 获得孔洞为六角柱形的多孔氧化铝膜(孔径尺寸 15~40 nm)。利用电化学方法, 在多孔氧化铝膜的孔道内生长金属 (如 Pt) 纳米线, 作为底电极一部分。其典型的断面 TEM 和高角度环形暗场 STEM 照片如图 1 所示, 从图中可看到 Pt 纳米线在多孔氧化铝膜孔道内均匀生长, 其长度可由多孔氧化铝膜的厚度来控制。在图 1 (b) 中, Pt 纳米线和底电极(bottom electrode: BE)区域呈现白色亮衬度, 这是由于这些区域的原子序数(Z)较大, 对电子的高角散射能力较强的缘故。因此, 利用高角度环形暗场 STEM 像衬度对高原子序数的敏感性, 容易区分原子序数不同的区域, 尤其适合材料的界面结构研究。

1.2 PLD 法生长 BaTiO₃ 纳米结构铁电膜

在硅基多孔氧化铝介质衬底上, 采用 PLD 方法制备纳米结构的 BaTiO₃ 铁电膜。主要工艺参数如下: 激光源为 Lambda Physik LPX205i KrF 准分子激光器 ($\lambda = 248\text{nm}$, $f = 5\text{ Hz}$; $\tau = 20\text{ ns}$; $E = 200\text{ mJ}$); 激光束聚焦在旋转的 BaTiO₃ 陶瓷靶上的能量密度为 2~3 J/cm²; 陶瓷靶与衬底之间的距离为 3.5 cm; 衬底温度为 650℃; 沉积过程中氧分压为 30 Pa。沉积后 BaTiO₃ 铁电膜原位退火处理 1h, 氧分压为 10⁵ Pa, 然后自然冷却到室温。

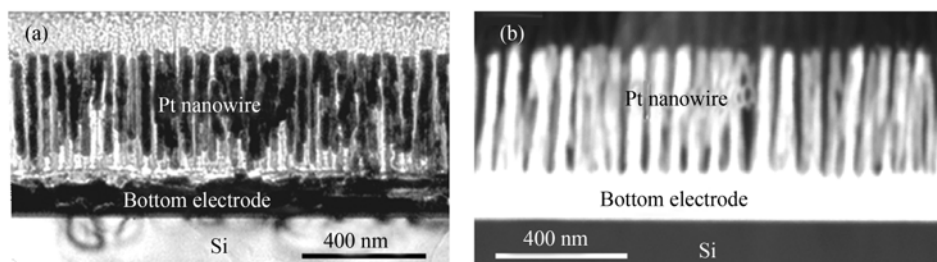


图 1 Si 基衬底多孔氧化铝膜孔道内生长 Pt 纳米线的断面 (a) TEM 和 (b) 高角度环形暗场 STEM 像

Fig. 1 Cross-sectional (a) TEM and (b) high-angle annular dark-field STEM image of the Pt nanowires grown in nanoporous alumina channels on Si substrates

1.3 物性和微结构表征

为表征纳米结构 BaTiO_3 铁电膜的介电和铁电性能, 在 BaTiO_3 铁电膜表面蒸发圆形 Au 电极 ($\phi 100 \text{ nm}$). 利用 RT6000HVS 综合铁电测试仪和 HP4194A 阻抗分析仪分别测量 BaTiO_3 铁电膜的铁电和介电性能. 利用场发射透射电镜 (FE-TEM, FEI Tecnai F20) 对 BaTiO_3 纳米结构铁电膜的微结构进行表征. 利用聚焦离子束 (FIB) 方法 (FEI, 200TEM FIB 系统) 制备透射电镜的剖面样品. 具体过程如下: 首先在样品表面选择合适的区域, 然后在该处沉积 $2 \mu\text{m}$ 厚的 Pt 保护层. 在 Pt 保护层的两侧利用 Ga^+ 刻蚀出 $10 \mu\text{m}$ 深的沟槽 (开始阶段 Ga^+ 的电流为 $3000 \sim 5000 \text{ pA}$), 逐渐降低 Ga^+ 的电流 ($\sim 100 \text{ pA}$) 对 BaTiO_3 薄片抛光减薄, 最后获得厚度小于 100 nm , 平面尺寸为 $10 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 的透射电镜薄片. 利用细的玻璃丝针尖, 在光学显微镜下借助微机械操纵手把 BaTiO_3 薄片转移到带有碳膜的 TEM 铜网上, 供微结构研究.

2 实验结果和讨论

2.1 BaTiO_3 纳米铁电膜的介电和铁电性能

图 2 (a) 是 BaTiO_3 铁电膜介电性能随频率的变化关系, 从图中可以看出, 随着测量频率的增加 (从 10^3 到 10^6 Hz), 介电常数从 196 缓慢下降到 190, 而介电损耗在低频区域 ($10^3 \sim 10^5 \text{ Hz}$) 从 0.005 缓慢增加到 0.007; 而在测量频率高于 10^5 Hz 后, 其值迅速地增加到 0.013. 介电常数的缓慢下降是由纳米结构 BaTiO_3 铁电膜的介电弛豫极化所引起的. 在外电场作用下, BaTiO_3 铁电薄膜中的介电偶极子, 在转向过程中因与周围的电偶极子发生碰撞而受阻, 使其运动滞后于外电场, 出现电极化弛豫现象, 表现为介电常数的缓慢下降^[15]. 在高频电场的作用下, 薄膜中介电偶极子在转向过程中与周围的电偶极子发生碰撞几率增大, 能量损失增加, 因此在频率高于 10^5 Hz 之后, 介电损耗也迅速增加. 图 2 (b) 为室温下该 BaTiO_3 铁电薄膜的电滞回线图, 从图中可以看出, 其剩余极化强度 (P_r) 约为 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 该结果与文献[16]报道的 400 nm 厚外延 BaTiO_3 薄膜的铁电性能相一致 ($P_r = 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 但远小于 BaTiO_3 单晶体的剩余极化强度 ($26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[17]; 其矫顽场强 (E_c) 为 $680 \text{ kV}/\text{cm}$ (远高于 BaTiO_3 多晶陶瓷的矫顽场强, $E_c = 30 \text{ kV}/\text{cm}$)^[18]. 因此, 随着 BaTiO_3 薄膜厚度的减小, 剩余极化强度明显下降, 而矫顽电场强度显著增大, 类似的实验现象在 TGS 单晶材料中也

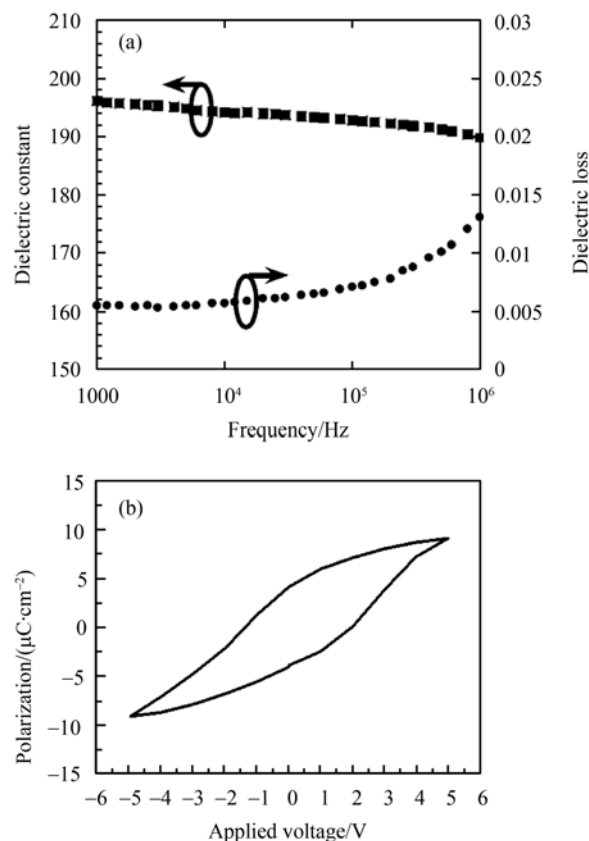


图 2 BaTiO_3 纳米铁电薄膜 (厚度 25 nm) 的 (a) 介电常数和介电损耗随测量频率的变化; (b) 室温下的电滞回线

Fig. 2 (a) Frequency dependence of the dielectric constant and dielectric loss and (b) hysteresis loop of polarization vs applied voltage of the ferroelectric BaTiO_3 nanofilms with a thickness of 25 nm

观察到^[19]. 在多晶 BaTiO_3 超薄膜内部, 可能存在非铁电性的晶界结构 以及在超薄膜与 Pt 金属纳米线之间的界面处存在非铁电性的界面层, 它们都会导致剩余极化强度的下降以及矫顽场强的增加, 这方面仍需要进一步研究.

2.2 BaTiO_3 纳米铁电膜的微结构

利用 TEM 和 STEM 研究了铁电纳米膜与 Pt 纳米线 (底电极) 之间的界面微结构. 图 3 (a) 为该薄膜的剖面 TEM 像, STEM 像如图 3 (b) 所示. 从图 3 中可以清楚地分辨出 Si (100) 衬底、底电极 (BE)、多孔氧化铝膜内生 Pt 纳米线和 BaTiO_3 铁电膜; BaTiO_3 纳米铁电薄膜与 Pt 纳米线顶端直接相连接. 多孔氧化铝膜孔道内的 Pt 纳米线长度约为 400 nm (与氧化铝膜的厚度接近), 平均直径为 25 nm ; BaTiO_3 铁电薄膜的厚度约为 25 nm . 同时发现, 在 BaTiO_3 铁电薄膜退火晶化处理之后, 基本保持多孔氧化铝孔道内的 Pt 纳米线的有序分布, 但部分 Pt 纳米线的顶端出现分叉展宽现象, 这可能是在

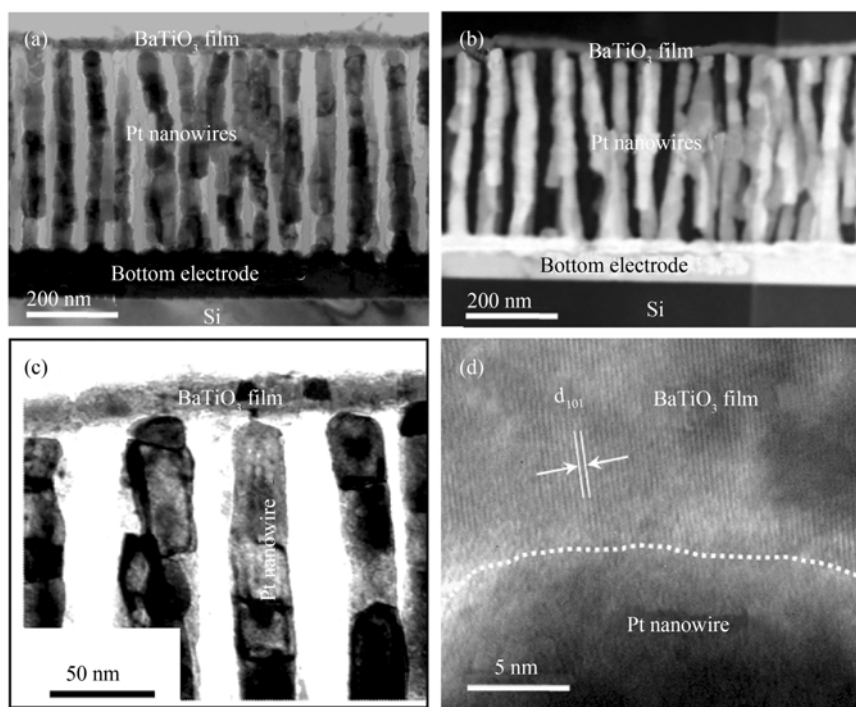


图3 BaTiO₃ 纳米铁电膜剖面 (a) TEM 及 (b) STEM 照片; (c) 纳米膜与 Pt 纳米线连接处局部放大 TEM 照片; (d) BaTiO₃ 纳米膜与单根 Pt 纳米线连接界面处 HRTEM 照片

Fig. 3 Cross-sectional (a) TEM and (b) STEM images of the ferroelectric BaTiO₃ nanofilm with a thickness of 25 nm, (c) enlarged TEM image of the local interface between the BaTiO₃ nanofilm and the Pt nanowires, and (d) HRTEM image of the interface between the BaTiO₃ nanofilm and a single Pt nanowire

BaTiO₃ 纳米铁电薄膜原位退火处理过程中, Pt 纳米线的再生长所引起. 图 3 (c) 为 BaTiO₃ 纳米膜与 Pt 纳米线连接处局部放大的 TEM 像, 可以看出, BaTiO₃ 纳米铁电薄膜本身具有一定的弯曲, 它与 Pt 纳米线顶端直接相连接, 二者之间的界面具有一定程度的弯曲. 图 3(d) 为 BaTiO₃ 薄膜与 Pt 纳米线连接处界面的高分辨透射电子显微像(HRTEM), 从图中可以看到连接处的弯曲界面(位置用虚线示意); 在 BaTiO₃ 薄膜一侧, 可清楚地观察到晶面条纹像. 这表明 BaTiO₃ 薄膜具有良好的结晶度, 其晶面条纹间距测量为 0.285 nm, 与四方相 BaTiO₃ 的(101)晶面间距($d_{101} = 0.284$ nm)很相近. 为了兼顾 Pt 纳米线的有序分布和 BaTiO₃ 纳米薄膜的晶化程度, 选择合适的退火温度是制备工艺过程中的关键因素.

纳米结构有序电容器阵列体系是开发新一代超小型、高密度存储器的重要途径, 目前在这方面已取得一定的进展, 但仍有几个关键问题亟待解决: (1)铁电纳米膜的退火工艺有待进一步优化, 既要提高纳米铁电薄膜的晶化程度, 又要同时改善铁电纳米膜与金属纳米线之间的界面连接质量, 降低介电损耗; (2)在制备的纳米结构中, 目前还难以做到多

孔氧化铝孔道内的金属纳米线都是以单根与底电极相连接, 以期作为分立电极使用, 而这是金属纳米线作为底电极定位的未来发展趋势; (3)孔道内的金属纳米线要被绝缘性的多孔氧化铝膜相互隔离开来, 以有效避免电短路交叉连通现象.

3 结论

采用脉冲激光淀积法在硅基氧化铝纳米有序孔膜版介质上(内生长 Pt 纳米线作为底电极一部分)制备了纳米结构的 BaTiO₃ 铁电膜, 并对该薄膜的介电、铁电性能和微结构进行了表征. 结果表明厚度为 25 nm 的 BaTiO₃ 铁电膜 1kHz 下的介电常数为 196, 介电损耗为 0.005; 剩余极化强度约为 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强为 680 kV/cm. 剖面 TEM 和 STEM 像表明 BaTiO₃ 铁电纳米薄膜与 Pt 纳米线(底电极)直接相连接, 二者之间的界面呈现一定程度的弯曲. 同时发现, 在铁电膜原位退火处理后, 多孔氧化铝孔道内的 Pt 纳米线基本保持其有序分布, 而部分 Pt 纳米线顶端出现分叉展宽现象. 这可能是在 BaTiO₃ 纳米铁电薄膜原位退火处理过程中, Pt 纳米线的再生长

所导致. 为了兼顾金属纳米线在氧化铝纳米有序孔膜版内的有序分布和 BaTiO_3 纳米薄膜的结晶度, 合适退火温度的选择是制备工艺过程中的关键因素.

参考文献:

- [1] Scott J F, Araujo C A. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, **246** (4936): 1400–1405.
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors. <http://public.itrs.net.2010.03.05>.
- [3] Gruverman A, Kholkin A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends. *Rep. Prog. Phys.*, 2006, **69**(8): 2443–2474.
- [4] Alexe M, Harnagea C, Hesse D. Non-conventional micro- and nanopatterning techniques for electroceramics. *J. Electronceram.*, 2004, **12**(1/2): 69–88.
- [5] Nagarajan V, Roytburd A, Stanishevsky A, *et al.* Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films. *Nat. Mater.*, 2003, **2**(1): 43–47.
- [6] Bühlmann S, Dwir B, Baborowski J, *et al.* Size effect in mesoscopic epitaxial ferroelectric structures: increase of piezoelectric response with decreasing feature size. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (17): 3195–3197.
- [7] Harnagea C, Alexe M, Schilling J, *et al.* Mesoscopic ferroelectric cell arrays prepared by imprint lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(9): 1827–1829.
- [8] Seol K S, Tomita S, Takeuchi K, *et al.* Gas-phase production of monodisperse lead zirconate titanate nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(10): 1893–1895.
- [9] Szafraniak I, Harnagea C, Scholz R, *et al.* Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(11): 2211–2213.
- [10] Morrison F D, Luo Y, Szafraniak I, *et al.* Ferroelectric nanotubes. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, **4**(2): 114–122.
- [11] 朱信华, 朱建民. 铁电纳米材料和纳米结构研究的进展. *电子显微学报*, 2007, **26**(3): 238–258.
- [12] Zhu X H. Recent patents on perovskite ferroelectric nanostructures. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2009, **3**(1): 42–52.
- [13] Zhu X H, Evans P R, Byrne D, *et al.* Perovskite lead zirconium titanate nanorings: towards nanoscale ferroelectric “solenoids”? *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(12): 122913–1–3.
- [14] Evans P R, Zhu X H, Baxter P, *et al.* Toward self-assembled ferroelectric random access memories: hard-wired switching capacitor arrays with almost Tb/in^2 densities. *Nano Lett.*, 2007, **7**(5): 1134–1137.
- [15] Barsoum M W. Fundamentals of Ceramics. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997: 526–546.
- [16] Iijima K, Tershim T, Yayamoto K, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(6): 527–529.
- [17] Mertz W G. The dielectric properties of BaTiO_3 at low temperatures. *Phys. Rev.*, 1951, **81**(6): 1064–1065.
- [18] Sharma H B, Sarma H N K, Mansingh A. Ferroelectric and dielectric properties of Sol-Gel processed barium titanate ceramics and thin films. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(6): 1385–1390.
- [19] Mansingh A, Rai G. Effect of surface layers on the dielectric properties of NaNO_2 powders. *Can. J. Phys.*, 1976, **54**(20): 2050–2055.