

不同退火方式对 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 薄膜的铁电性能及漏电流的影响

李海敏, 郭红力, 李雪冬, 刘果, 肖定全, 朱建国

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 利用溶胶-凝胶法在 $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备了 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (BFPT7030) 薄膜, 研究了快速退火及常规退火两种不同的后续退火处理方式对薄膜铁电性能及漏电流性能的影响. XRD 测试表明, 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶完好, 呈现出单一的钙钛矿相. SEM 测试结果显示, 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶充分, 但经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜表面致密性较好, 且在升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 时薄膜的晶粒更细小. 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜的铁电性能较为优异, 在升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 时, 其剩余极化 P_r 为 $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 $70 \text{ kV}/\text{cm}$, 并具有较小的漏电流. XPS 测试结果表明, 经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜其铁离子的价态波动较小.

关键词: 溶胶-凝胶; $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$; 薄膜; 快速退火; 常规退火

中图分类号: TQ12

文献标识码: A

Effects of Different Annealing Technique on the Ferroelectric and Leakage Properties of $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ Thin Films

LI Hai-Min, GUO Hong-Li, LI Xue-Dong, LIU Guo, XIAO Ding-Quan, ZHU Jian-Guo

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ (BFPT7030) thin films were prepared on $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates by Sol-Gel process. The films were annealed by rapid thermal annealing technique (RTA) and conventional thermal annealing (CTA) technique, respectively. XRD patterns of the films indicate that BFPT7030 films annealed by RTA show a single perovskite phase and better crystallinity as suggested by stronger and sharper XRD peaks. SEM observations demonstrate that BFPT7030 films annealed by RTA are fully crystallized, but films annealed by CTA have a dense morphology and exhibits small grain size especially for film heated at rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Enhanced ferroelectric properties are observed in the films annealed by RTA. The film heated at rate of $20^\circ\text{C}/\text{s}$ exhibits a remnant polarization of $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ with a low coercive field of $70 \text{ kV}/\text{cm}$. And lower leakage current density is observed in BFPT7030 films annealed by RTA as compared to BFPT7030 films annealed by CTA. XPS analyses demonstrate that the oxidation state of Fe ions is the coexistence of both Fe^{3+} and Fe^{2+} in the BFPT7030 films annealed by RTA and CTA, but less fluctuation of Fe^{3+} to Fe^{2+} exists in the BFPT7030 films annealed by CTA.

收稿日期: 2010-12-08; 收到修改稿日期: 2011-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(60771016) National Natural Science Foundation of China (60771016)

作者简介: 李海敏(1978-), 女, 博士研究生. E-mail: lucialeee@126.com

通讯作者: 朱建国, 教授. E-mail: nic0400@scu.edu.cn

Key words: Sol-Gel; BiFeO₃-PbTiO₃; thin film; rapid thermal annealing; conventional thermal annealing

多铁性材料同时表现出(反)铁电性, (反)铁磁性以及铁弹性, 在基础科学及应用工业领域, 引起人们极大的研究兴趣. 到目前为止, 已经发现了 80 多种单相多铁性材料, 如 BiFeO₃, YMnO₃, HoMnO₃ 及 BiMnO₃ 等^[1-2]. 这些化合物在信息存储器、传感器、自旋电子学等领域都有极大的潜在应用价值. 在这些多铁性材料中, BiFeO₃ 在室温以上能同时表现出铁电性及反铁磁性, 是一种极有发展前景的材料. 其居里温度高达 1100K, 尼尔温度为 645K, 呈现出 G 型反铁磁序^[3]. BiFeO₃ 材料具有低的热稳定性, 高导电性、高矫顽场以及微弱的磁电效应等特点使其难以得到实际应用^[4-5]. 研究者们进行了许多尝试以改善其性能, 如 Shannigrahi 等对 BiFeO₃ 进行了 A、B 位的 Sc 掺杂, 发现 B 位的 Sc 掺杂提高了 BiFeO₃ 的铁电及铁磁性能^[6]; Lee 等对 BiFeO₃ 进行了 B 位的 Cr 掺杂, 发现 B 位 Cr 掺杂的 BiFeO₃ 薄膜的漏电流主要来自于肖特基发射^[7]; Takahashi 等对 BiFeO₃ 进行了 B 位的 Mn 掺杂, 发现薄膜的铁磁性能得到了改善^[8]. 另外与其它的一些钙钛矿化合物结合形成稳定的固溶体也是一种较常用的方法^[9-10]. 在各种钙钛矿化合物中, PbTiO₃ 不仅能与 BiFeO₃ 形成稳定的钙钛矿相, 而且由于其与 BiFeO₃ 对称性的差异, 能与 BiFeO₃ 形成准同型相界, 使得 BiFeO₃ 性能得到优化, 因此, (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃(BFPT100x) 材料体系成为目前多铁性材料的研究热点之一^[11-12]. 研究表明, 对于 BFPT100x 材料体系, 当 $x \approx 0.3$ 时, 会形成三方相与四方相共存的准同型相界^[13], 并且 BFPT100x 材料的铁电性能有较大改善^[14]. 本工作利用溶胶-凝胶法在 LaNiO₃/SiO₂/Si 衬底上制备了 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃(BFPT7030) 薄膜, 分别采用快速退火与常规退火方式对 BFPT7030 薄膜进行后续处理, 探讨了两种退火处理方式对 BFPT7030 薄膜的结晶性能、电学性能及其漏电流性能的影响.

1 实验

1.1 胶体制备

实验采用的原料为硝酸铋、硝酸铁、醋酸铅及钛酸丁酯. 在室温下将硝酸铋、硝酸铁溶于乙二醇中, 制备出前驱液 BiFeO₃ (BF). 然后在 45℃ 下将醋酸铅及钛酸丁酯溶于乙二醇中, 制备出前驱液 PbTiO₃ (PT). 将前驱液 BF 与 PT 混合, 加入二乙醇

胺作为增粘剂并防止薄膜的龟裂. 在 45℃ 下搅拌 16h, 使其充分溶解并形成稳定均匀的胶体. 其中, BF 与 PT 的摩尔配比为 7 : 3, PT 的摩尔浓度为 0.3mol/L.

1.2 薄膜制备

将配制好的 BFPT7030 胶体采用逐层旋涂法. 每层薄膜以 3000 r/min 匀胶 20 s, 旋涂在 LaNiO₃/SiO₂/Si 衬底上, 然后分别在 150、200℃ 热处理炉上烘烤 1 min 及 3 min. 再将薄膜放入快速退火炉或常规退火炉中进行退火. 快速退火(RTA)的升温速率分别为 20℃/s 及 10℃/s, 退火时间为 90 s, 常规退火(CTA)的升温速率分别为 5℃/min 及 2℃/min, 退火时间为 10 min. 两种退火方式下的薄膜均匀胶八次, 逐层退火, 制备出八层膜, 退火温度均为 700℃.

1.3 性能测试与表征

利用 X 射线衍射仪(DX-1000, 方圆, 中国)对 BFPT7030 膜进行了结晶性能分析; 利用扫描电子显微镜(SEM, FEI, INSPECT F, 荷兰)对其表面结构进行分析; 电学性能测试以 LaNiO₃ 为底电极, 以离子溅射仪在薄膜上溅射的 0.2 mm² 的 Au 为顶电极. 利用铁电测试系统 Radiant Precision (RT2000 Tester, 美国)测试其铁电性能. 利用 X 射线电子能谱(XPS, XSAM800, UK)分析膜材料中 Fe 元素及其价态.

2 结果与讨论

2.1 表面特性

图 1 为在不同退火方式下 BFPT7030 薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看出 BFPT7030 薄膜在快速退火方式下结晶性能优于常规退火薄膜. 快速退火下, 在 20℃/s 及 10℃/s 的升温速率下, BFPT7030 薄膜均完全结晶, 峰强高于常规退火下的薄膜, 且无杂相, 呈现出单一的钙钛矿相. 相比之下, 常规退火下的 BFPT7030 薄膜结晶则不完全, 尽管亦未发现其它杂相存在, 但峰强较弱且峰型较宽, 说明其结晶尚不充分, 可能是由于常规退火中升温速率过慢且退火时间较短所致.

图 2 为不同退火方式处理的 BFPT7030 薄膜的 SEM 照片. 如图 2(a)和(b)所示, 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜表面出现较多孔洞, 且不太平整; 在 10℃/s 的升温速率下, 薄膜表现出更差的致密

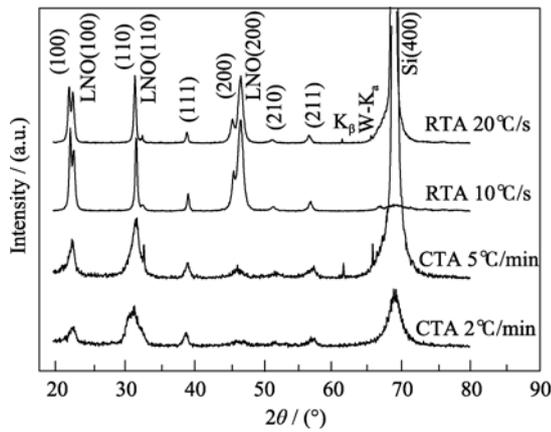


图 1 RTA 及 CTA 方式处理 BFPT7030 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of BFPT7030 thin films annealed by RTA and CTA

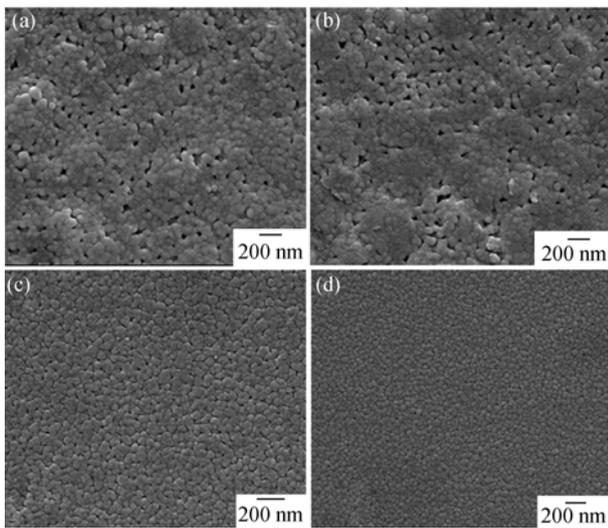


图 2 RTA 及 CTA 方式处理的 BFPT7030 薄膜的扫描电镜图片
Fig. 2 SEM images of BFPT7030 thin films annealed by RTA and CTA
(a) 10°C/s; (b) 20°C/s; (c) 5°C/min; (d) 2°C/min

性. 但可以看出快速退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶充分. 而常规退火处理的 BFPT7030 薄膜, 如图 2(c)和(d)所示, 具有致密的表面形貌, 特别是对于升温速率为 2°C/min 样品, 其薄膜表面更为平整、致密, 其晶粒较细小; 当升温速率为 5°C/min 时, BFPT7030 薄膜表面出现一些孔隙, 晶粒颗粒较大.

2.2 电学性能

图 3 为经不同退火方式处理的 BFPT7030 薄膜的电滞回线, 从图中可看出, 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜具有较好的铁电性能, 其电滞回线比较饱和, 当升温速率为 20°C/s 时, 其剩余极化 P_r 为 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 明显高于经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜. Gupta 等报道了用溶胶-凝胶法制备的

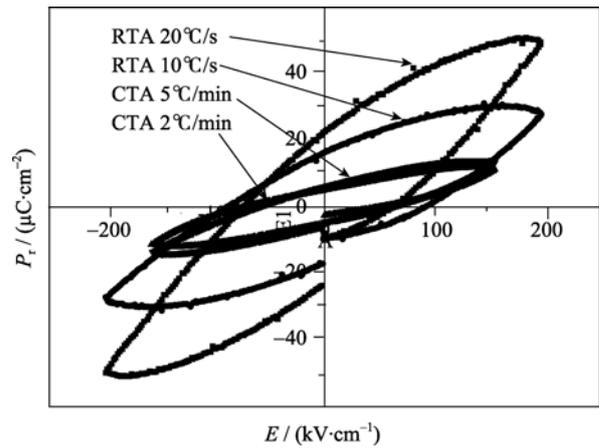


图 3 RTA 及 CTA 方式处理的 BFPT7030 薄膜的电滞回线
Fig. 3 P - E loops of BFPT7030 thin films annealed by RTA and CTA

BFPT4060 薄膜, 其剩余极化仅为 18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [15]. 这说明经快速退火处理的薄膜其铁电性能有较大改善, 同时其矫顽场也较低(70 kV/cm). 但当升温速率为 10°C/s 时, 其铁电性能有所下降, 反映出在快速退火方式下升温速率对薄膜性能有较大影响. 相较而言, 经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜其铁电性能则较差, 当升温速率为 5°C/min 和 2°C/min 时, 薄膜的铁电性能相差不大, 其剩余极化约为 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 且矫顽场高于快速退火处理的薄膜, 说明其漏电流较大. 这主要是由于其结晶不完整, 薄膜结晶性差的缘故. 且经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜所能承受的最大电场强度为 300 kV/cm, 而经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜在电场强度达到 150 kV/cm 时即被击穿, 说明快速退火的薄膜具有更好的绝缘性能, 能承受更高的工作电压.

图 4 为经不同退火方式处理的 BFPT7030 薄膜

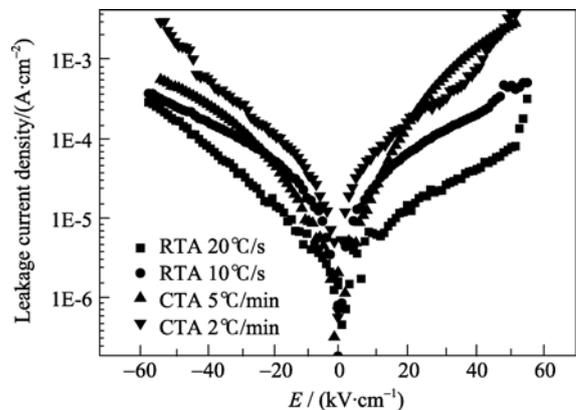


图 4 RTA 及 CTA 方式处理的 BFPT7030 薄膜的漏电流密度随电场变化关系图
Fig. 4 Leakage current properties of BFPT7030 thin films annealed by RTA and CTA

的漏电流测试结果,从图中可以看出,在相同的测试电场下,经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜的漏电流性能较好;而经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜其漏电流性能则较差.原因在于,经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶较好,无杂相,使得薄膜的绝缘性能有所提高.而在常规退火下,由于升温速率过慢,保温时间不长,使 BFPT7030 薄膜结晶不完整,同时由于升温时间过长,导致部分铅和铋的挥发,使其漏电流增大.

2.3 漏电流机理

BiFeO_3 基材料大的漏电流主要是由于铋和铅的挥发所导致的氧空位及非化学计量比;同时 Fe 离子的价态波动,即从 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} ,也会导致其漏电流增加^[16].

为了探讨不同退火方式对 BFPT7030 薄膜中 Fe 离子价态的影响,对 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ (RTA)和 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (CTA)两种不同退火方式处理的 BFPT7030 薄膜进行了 XPS 测试.图 5 为经不同退火方式处理的 BFPT7030 薄膜的 XPS 图谱.通过对 BFPT7030 薄膜的 XPS 图谱中 Fe $2p_{3/2}$ 峰的分析发现,在不同的退火方式下,薄膜的 Fe 离子均出现了价态波动,表现为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} .这是因为 BFPT7030 薄膜均在空气中进行退火,在退火的过程中, Fe^{3+} 离子发生还原反应,转变为 Fe^{2+} .而在不同退火方式下, BFPT7030 薄膜中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之比有一定差异.经过快速退火处理的 BFPT7030 薄膜的 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 为 1.8:1.0,而经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜的 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 为 2.6:1.0.说明在较慢的升温速率下, BFPT7030 薄膜中 Fe 离子的价态波动较小,这有助于改善薄膜的漏电流性质.但不可忽略的是长时间升温将导致 Bi 和 Pb 的挥发,并进而引起氧空位

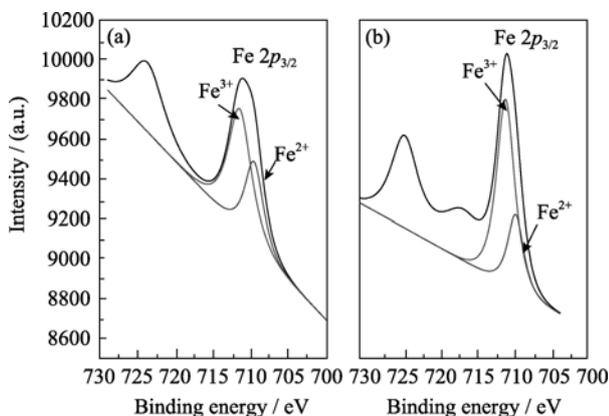


图 5 (a) RTA 及(b) CTA 方式处理的 BFPT7030 薄膜中 Fe 离子的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of Fe ions for BFPT7030 thin films annealed by (a) RTA and (b) CTA

及非化学计量比,从而增大 BFPT7030 薄膜的漏电流密度.因此,经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜的漏电流密度低于常规退火处理下的 BFPT7030 薄膜.

3 结论

利用溶胶-凝胶法在 $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备了 $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ 薄膜,采用快速退火及常规退火两种不同的退火方式对 BFPT7030 薄膜进行了后续热处理.比较了经两种退火方式处理的 BFPT7030 薄膜的表面性能及电学性能的差异.

1) 表面特性测试结果表明,经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶完整,但呈现出较差的致密性.经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜结晶性能差,而表面较平整、致密.

2) 经快速退火处理的 BFPT7030 薄膜的铁电性能较为优异,在升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 时,其剩余极化为 $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,同时具有较小的漏电流.

3) Fe 离子价态波动是影响 BFPT7030 薄膜漏电流性能的重要原因之一.通过 XPS 能谱分析发现,两种退火方式处理的 BFPT7030 薄膜的 Fe 离子均出现价态波动,但经常规退火处理的 BFPT7030 薄膜其 Fe 离子价态波动较小.在常规退火方式下,由于较长的升温过程,导致 BFPT7030 薄膜中的 Bi 与 Pb 的挥发,以及其所引起的氧空位及非化学计量比使得其漏电流性能较差.

参考文献:

- [1] Ederer C, Spaldin N A. Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(22): 224103-1-9.
- [2] Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, *et al.* Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(18): 180401-1-4.
- [3] Kubel F, Schmid H. Structure of ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta Crystallographica Section B*, 1990, **46**(6): 698-702.
- [4] Liu H R, Liu Z L, Yao K L. Improved electric properties in BiFeO_3 films by the doping of Ti. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2007, **41**(2): 123-128.
- [5] Lee S W, Kim C S. Growth of multiferroics BiFeO_3 thin films by sol-gel method. *J. Mag. Mag. Mater.*, 2006, **304**(2): e772-e774.
- [6] Shannigrahi S R, Hung A, Tripathy D, *et al.* Effect of Sc substitution on the structure, electrical, and magnetic properties of multiferroic BiFeO_3 thin films grown by a Sol-Gel process. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, 320: 2215-2220.

- [7] Lee S U, Kim S S, Jo H K, *et al.* Electrical properties of Cr-doped BiFeO₃ thin films fabricated on the *p*-type Si(100) substrate by chemical solution deposition. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102(4)**: 044107-1-5.
- [8] Takahashi K, Tonouchi M. Influence of manganese doping in multiferroic bismuth ferrite thin films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310(2)**: 1174-1176.
- [9] Cheng J R, Li N, Cross E. Structural and dielectric properties of Ga-modified BiFeO₃-PbTiO₃ crystalline solutions. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94(8)**: 5153-5157.
- [10] Rai R, Bdikin I, Valente M A, *et al.* Ferroelectric and ferromagnetic properties of Gd-doped BiFeO₃-BaTiO₃ solid solution. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119(3)**: 539-545.
- [11] Woodward D I, Randall C A, Eitel R E, *et al.* Crystal and domain structure of the BiFeO₃-PbTiO₃ solid solution. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94(5)**: 3313-3318.
- [12] Khan M A, Comyn T P, Bell A J. Large remnant polarization in ferroelectric BiFeO₃-PbTiO₃ thin films on Pt/Si substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(3)**: 032901-1-3.
- [13] Fedulov S A, Ladyzhinskii P B, Pyatigorskaya I L, *et al.* Complete phase diagram of the PbTiO₃-BiFeO₃ system. *J. Appl. Phys.*, 1964, **6(2)**: 375-378.
- [14] Sakamoto W, Iwata A, Yogo T. Ferroelectric properties of chemically synthesized perovskite BiFeO₃-PbTiO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104(10)**: 104106-1-8.
- [15] Gupta S, Garg A, Agrawal D C, *et al.* Structural changes and ferroelectric properties of BiFeO₃-PbTiO₃ thin films grown via a chemical multilayer deposition method. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105(1)**: 014101-1-5.
- [16] Wang Y, Jiang Q H, He H C, *et al.* Multiferroic BiFeO₃ thin films prepared via a simple Sol-Gel method. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88(14)**: 142503-1-3.