

氮氢混合气氛对 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 铁电薄膜和粉末性能的影响

王东生¹, 于涛², 胡安², 吴迪², 李爱东², 刘治国²

(1. 南京航空航天大学应用物理系, 南京 210016; 2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用金属有机物分解法分别制备了 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 薄膜和粉末样品。XRD 和 SEM 结果显示 SBT 粉末经历氮氢混合气氛 400℃ 退火处理后发生了还原反应, 金属 Bi 和 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 析出, 成针状结构聚集在表面, 晶体结构没有被破坏。SBT 薄膜在 500℃ 退火处理时, 表面出现 Bi 的球形及针状结构聚集体, 相对于薄膜结构, SBT 粉末中的 Bi 元素在较低温度时更容易被还原。Bi 的大量缺失严重影响薄膜的铁电性能, 当退火时间为 5.5min 时, SBT 薄膜剩余极化强度 P_r 下降了约 43%, 但是在 10^9 极化反转后仍然保持了良好的抗疲劳特性; 退火时间超过 8.5min 时, 薄膜被击穿, 铁电性能消失。

关键词: SBT 铁电薄膜; 氮氢混合气氛; 还原; 退化

中图分类号: TH145; TN384

文献标识码: A

Effect of Forming Gas on Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Film and Powder

WANG Dong-Sheng¹, YU Tao², HU An², WU Di², LI Ai-Dong², LIU Zhi-Guo²

(1. Department of Applied Physics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) ferroelectric thin film and powder samples were fabricated by using metal-organic decomposition (MOD) method. XRD and SEM results show that SBT powders still remain polycrystalline perovskite structure and amounts of Bi and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ are reduced from SBT annealed in the forming gas at 400℃. Spherical and needle structures form on the surface of SBT thin films annealed in the forming gas at 500℃. Bi element in powders is more easily reduced at lower temperature compared with that of thin films and form needle structures on SBT surface. Bi deficiency derived from forming gas annealing causes serious ferroelectricity degradation on the SBT capacitors. Annealed in the forming gas ambient at 400℃ for 5.5min, the remnant polarization of SBT films drop about 43%. If annealing time is longer than 8.5min, films are breakdown and ferroelectricity disappears totally. However, no obvious polarization fatigue with 10^9 electric field cycling could be observed.

Key words: SBT ferroelectric thin films; forming gas; reduction; degradation

用铁电薄膜材料研制的非挥发铁电随机存储器 (NVFRAM) 和传统的半导体存储器相比, 具有非挥发性、耐辐射以及密度高的独特优点, 是一种理想的存储器^[1]。早期的铁电薄膜研究主要集中在 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 材料上, 1995 年, Araujo 等^[2] 发现了无铅 Bi 系层状钙钛矿氧化物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 薄膜材料的抗疲劳极化反转次数高达 10^{12} , 且具有优越的保持性质和极低的漏电流, 由此引发了国内外对于 SBT 材料研究的热潮^[3-4]。无疑 SBT 是应用在 NVFRAM 中一种理想的候选铁电薄膜材料, 但是要实现铁电薄

膜存储器的商业化还面临着严重的挑战。SBT 铁电存储器必须在含氢的还原性气氛中经历 300 ~ 500℃ 的高温退火处理过程, 这种处理会引发铁电薄膜性能的严重退化: 如 P_r 电极的脱落、漏电流的急剧增加、剩余极化强度 P_r 的显著降低等问题^[5]。目前研究工作重点主要集中在铁电性能退化机制的澄清以及铁电性能恢复方面, 也已经取得了一些较有价值的理论和实验成果, 如实验研究表明, 由于 SBT 薄膜中 Bi_2O_3 层在氢的作用下被还原, 导致了薄膜内部缺氧, 从而造成了薄膜铁电性能的退化, 退化的 P_r 可以通

过在氧气气氛中退火处理后得到恢复,退火温度的高低也是影响薄膜性能的一个重要因素^[6-13]. 理论研究还表明,还原反应中由于 O—H 键结合,造成铁电性能下降^[14-15]. 应该说这些结果都有意义,但仅提供了间接证据.

为了在纳米尺度上提供更为直接的证据,本工作制备了相同化学成分的 SBT 薄膜和粉末样品进行对比实验研究,通过研究 SBT 薄膜和粉末在氮氢混合气氛中经历高温退火处理后结构、形貌、电性能的变化,为氢还原理论提供了更为直接的证据,并进一步分析了 SBT 铁电材料经历氮氢混合气氛退火后的退化机制.

1 实验

SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 薄膜和粉末样品采用金属有机物分解法制备,使用的金属有机源全为异辛酸盐,即异辛酸锶((C₇H₁₅COO)₂Sr)、异辛酸铋((C₇H₁₅COO)₃Bi)、异辛酸钽((C₇H₁₅COO)₅Ta),使用的溶剂是异辛酸(C₇H₁₅COOH). 为了弥补易挥发的 Bi 元素在制备过程中的损失,溶液中添加了 10mol% 的过量异辛酸铋. SBT 溶液的一部分通过加热蒸馏去除挥发性物质得到 SBT 粉末样品,为促使晶化,将样品放在通入氧气的石英管式炉中经历了 1h 的退火处理,退火温度为 750℃.

采用甩胶的方法将 SBT 溶液的另外一部分涂在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上成膜,转速为 3000r/min,时间为 20s. 在热台上先将甩胶后的湿膜烘烤 4min,使低沸点的溶剂挥发,得到干膜. 然后放入预先升温到 750℃ 的石英管式炉中热分解,10min 后取出,重复甩胶、烘干和热分解过程,以增加膜厚. 最后一层湿膜被烘干后,直接在 750℃ 退火处理 1h,就得到了结晶膜. 上述过程中的热分解和退火处理过程都是在氧气气氛中进行的. 用磁控溅射的方法外加小孔直径为 0.2mm 的不锈钢掩模板,将 Pt 沉积到薄膜的表面作为顶电极,制备了 Pt/SBT/Pt 结构薄膜电容用来测量电学性能.

所有样品的退火处理均在氮氢混合气氛(forming gas, 95% N₂ + 5% H₂) 石英管式炉中进行,通过事先设定的智能程序控制退火处理温度,氮氢混合气氛的气体流量由玻璃转子流量计控制保持在 0.016m³/h.

用 X 射线衍射(XRD)方法确定薄膜的晶体结构,采用 $\theta \sim 2\theta$ 扫描,所用仪器是日本产的 Rigaku-D/Max-rA 转靶 X 射线衍射仪,光源为 CuK α 线(波长 $\lambda = 0.1542\text{nm}$). 采用日本产的 JEOL-JSM6300 扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜的表面形貌. 使用美国 Radiant Technologies 公司生产的 RT66A 标准铁电测试仪测量薄膜的铁电性能.

2 结果和讨论

SBT 粉末样品经历氮氢混合气氛退火处理前后的结构变化由 XRD 谱确定,如图 1 所示. 从图中可以看到,退火处理前,没有出现萤石、焦绿石等杂相,样品呈现标准的层状钙钛矿结构. (006)、(111)、(115)、(200)、(220)、(2010)、(315)和(2210)等诸多衍射峰的出现揭示了样品在随机取向状态下的多晶性. 而(115)和(200)两峰的强度明显高于(00l)等峰,表明 SBT 呈现良好的铁电性能. 因为高度的 *c* 轴取向会减弱 SBT 铁电材料的极化强度,所以在随机取向状态下样品晶面一般沿 *a* 轴或 *b* 轴方向,*c* 轴取向容易被抑制^[16-17]. 经过 400℃ 氮氢混合气氛退火处理后,原有钙钛矿衍射峰的位置和强度并未发生变化,这表明样品的晶体结构在低于 400℃ 的氮氢混合气氛中不会遭受破坏,而众多 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 及 Bi 的衍射峰的出现则表明 SBT 在 H₂ 的作用下发生了还原反应,其中沿着 *c* 轴的 (Bi₂O₂)²⁺ 层部分被还原成 Bi₂O₃ 和 Bi.

为了确定还原出来的 Bi 的具体分布,对 SBT 粉末及薄膜表面形貌进行了观测,图 2 是 SBT 粉末在氮氢混合气氛退火处理前后的 SEM 图像. 图 2(a) 显示未经退火处理的粉末中存在大量气孔,孔的直径范围在 0.1~0.6 μm 之间,这些气孔显然是在样品的晶化过程中形成的. 图 2(b) 显示了粉末在氮氢混合气氛经历 400℃ 退火处理 1h 后的形貌,从图中箭头所指处可以观察到直径分别为 1.0 μm 和 0.5 μm 的针状结构,微区扫描 EDX 分析表明其主要成分是 Bi^[18],说明 SBT 中的氧化物和 H₂ 作用发生了还原反应,其中 Bi 被还原后会在粉末周围聚集并形成大小不一的针状结构.

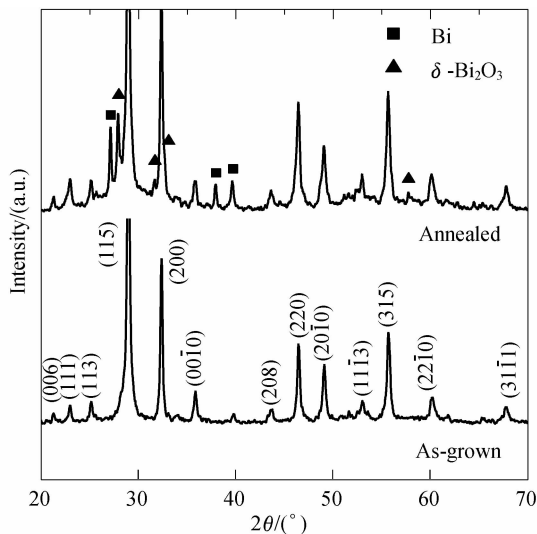


图1 SBT 粉末在 400℃ 氮氢混合气氛中退火处理 1h 前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of SBT powder annealed at 400℃ in the forming gas ambient for 1h

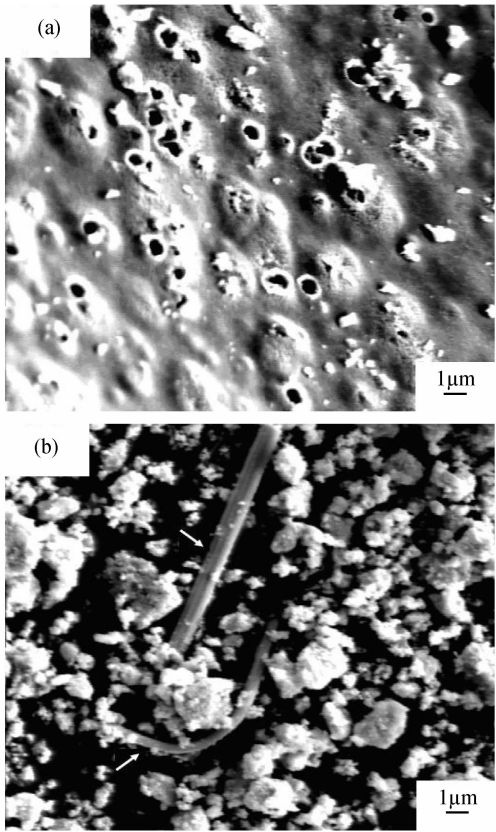


图 2 SBT 粉末经氮氢混合气氛退火处理前后的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of SBT powders annealed in the forming gas ambient
(a) As-grown; (b) Annealed at 400°C for 1h

相似的结果在薄膜样品中也被观察到,区别在于出现聚集体的退火温度有差异. 图 3 是 SBT 薄膜在氮氢混合气氛中不同温度退火处理后的 SEM 图像. 当退火温度为 400°C 时,可以观察到薄膜表面光滑,没有明显裂缝和空洞,紧密相连的椭球型晶粒大小约为 200nm. 但是当温度升高到 500°C 时,薄膜表面如箭头所指处出现了三种主要成分是 Bi 的不同形状的聚集体:第一种是尺寸较小的球形颗粒,直径约为 0.33 μm;第二种是带须的尺寸较大的球形颗粒,直径约为 0.8 μm;第三种是直径为 0.25 μm 的针状结构. 晶粒之间的空隙明显增大,这是由于 SBT 薄膜中 Bi 的缺失造成的. 聚集体中的 Bi 一部分来源于 SBT 薄膜表面,由于退火温度远远高于金属 Bi 的熔点值 (271°C),还原出来的金属 Bi 会被融化成液体形态,当温度降到室温后,一般容易形成球形结构. 而另外一部分 Bi 则来源于 SBT 晶粒内部和边界处,致密紧凑的 SBT 薄膜阻碍了 Bi 扩散到表面,被还原的 Bi 只能沿着晶粒边界扩散到 SBT 表面,所以最后只能形成针状结构,这也解释了为什么粉末出现 Bi 针状结构的退火温度要低于薄膜样品,因为粉末的松散程度远高于薄膜. 这表明 Bi 的还原行为除了与退火气氛和退火温度有关外,还与样品的致密度有关,很明显在较低温度时松散的粉末结构中的 Bi 更容易被还原

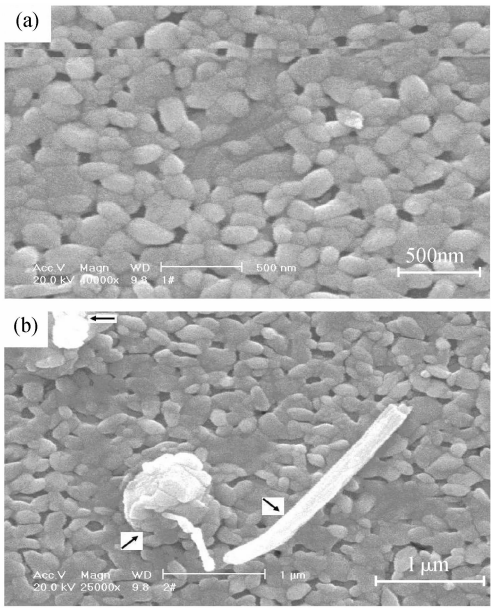


图 3 SBT 薄膜在氮氢混合气氛中经不同温度退火处理后的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of SBT thin films annealed at different temperatures in the forming gas ambient for 1h
(a) 400°C; (b) 500°C

并在 SBT 表面聚集. 这些针状导电结构容易在 Pt/SBT/Pt 电容中形成短路点,从而造成 SBT 铁电电容漏电流的增大.

Bi 从 SBT 中还原出来并在薄膜表面聚集,将影响 SBT 薄膜电容器的铁电性能. 图 4 是厚度为 440nm 的 SBT 薄膜电容器在氮氢混合气氛中经历不同退火处理时间的电滞回线结果. 从图中可以看到未经退火处理的 SBT 具有形状对称、饱和度良好的电滞回线,剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 分别为 $6.669 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $20.9 \text{kV}/\text{cm}$. 经过 5.5min 退火处理后,SBT 薄膜的 P_r 和 E_c 变为 $3.773 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $18.7 \text{kV}/\text{cm}$,分别下降了约 43% 和 10%. 其原因在于 SBT 薄膜电容器的 P_r 和其内部的 Bi 含量有关^[19],由于相当数量的 Bi 在 H_2 的作用下从 SBT 薄膜中被还原出来,导致了 P_r 数值的急剧下降. 到达临界退火时间 7.5min 时,电滞回线变成了开口的近似椭圆形,表明 SBT 的铁电性能即将消失,说明了薄膜中 Bi 含量的进一步减少. 当退火时间达到 8.5min 时,还原出来的 Bi 形成的短路点增多,最终造成 SBT 薄膜电容器被击穿,铁电性能完全消失,无法测出其回线形状,这表明 SBT 薄膜铁电性能退化程度依赖于氮氢混合气氛退火时间的长短.

虽然经历氮氢混合气氛退火处理后,SBT 薄膜的 P_r 和 E_c 下降幅度较大,但是却对 SBT 铁电薄膜的疲劳特性没有影响. 图 5 是 SBT 薄膜经历氮氢混合气氛退火处理前后的疲劳特性曲线,从图中可以看到无论是否经历氮氢混合气氛退火处理,疲劳曲线均有一个先升后降的微小变化,但是整体上看近似一条直线,说明 SBT 在经历氮氢混合气氛退火处理前后经过

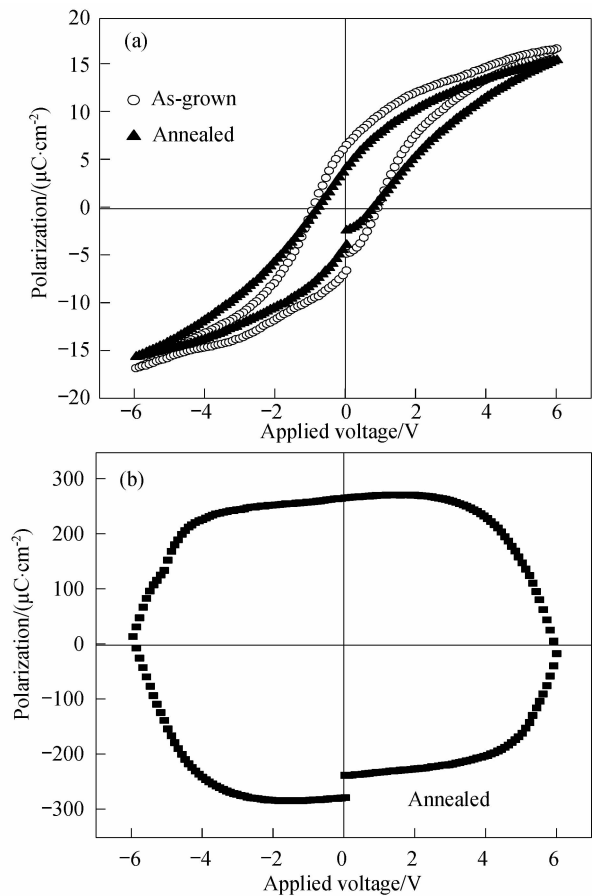


图 4 氮氢混合气氛中 440nm 厚的 SBT 薄膜经历 400℃ 退火不同时间后的电滞回线
Fig. 4 Hysteresis loops of 440 nm SBT thin films annealed at 400℃ in the forming gas ambient for different times
(a) 5.5min; (b) 7.5min

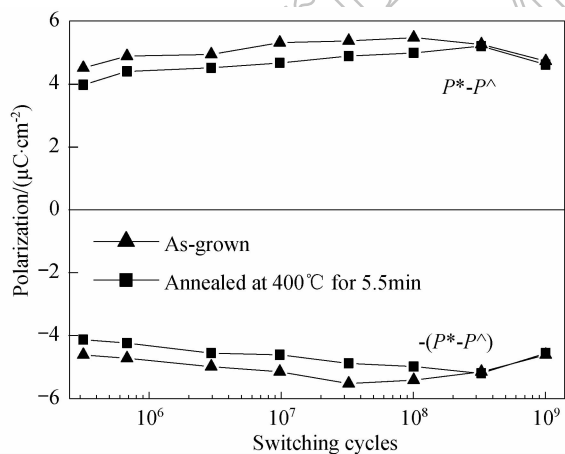


图 5 厚度 440nm 的 SBT 薄膜经历 400℃ 氮氢混合气氛退火前后的疲劳曲线
Fig. 5 Fatigue properties of 440nm SBT thin films annealed in the forming gas ambient
(a) As-grown; (b) Annealed at 400℃ for 5.5min

10⁹ 极化反转之后均保持了良好的抗疲劳特性,这源于漏电流增大导致 P_r 的增大和极化反转造成的 P_r 减小之间的竞争^[10].

3 结论

用金属有机物分解法分别制备了 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 薄膜和粉末样品. 样品在氮氢混合气氛中经历 400℃ 以上的退火处理后,内部晶体结构没有发生明显变化,仍然保持典型的多晶钙钛矿结构,但是出现了被还原的 Bi 及 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相,被还原的金属 Bi 在粉末表面处聚集形成针状结构. 500℃ 时来自于薄膜表面及晶粒内部的 Bi 在薄膜表面形成球形和针状结构. 相对于致密的薄膜材料,松散的粉末结构更加有利于 Bi 的还原析出. 还原反应造成了 SBT 薄膜内部 Bi 的缺失,严重影响了 SBT 薄膜的铁电性能,在氮氢混合气氛中经历 5.5min 的退火处理后,SBT 的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 分别下降了约 43% 和 10%. 当退火时间达到 8.5min 以后,SBT 的铁电性能完全消失. 但是这并未对薄膜疲劳特性造成影响,退火处理后的 SBT 薄膜在经过 10⁹ 极化反转之后仍然显示出了良好的抗疲劳特性.

参考文献:

[1] Scott J F, Araujo C A. *Science*, 1989, **246**(4936): 1400-1405.
[2] Araujo C A, Cuchiaro J D, McMillan L D, et al. *Nature*, 1995, **374**: 627-629.
[3] Amorin H, Kholkin A L, Costa M E V. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(6): 1412-1419.
[4] Hai L V, Kanashima T, Okuyama M. *Integr. Ferroelectr.*, 2008, **96**(1): 27-39.
[5] Hase T, Noguchi T, Miyasaka Y. *Integr. Ferroelectr.*, 1997, **16**(1): 29-40.
[6] Han J P, Ma T P. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(9): 1267-1269.
[7] Kwon O S, Hwang C S, Hong S K. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(4): 558-560.
[8] Im J, Auciello O, Krauss A R. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(8): 1162-1164.
[9] Shimakawa Y, Kubo Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(18): 2839-2841.
[10] Wang D S, Yu T, Wu D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(14): 2237-2239.
[11] Hartner W, Bosk P, Schindler G, et al. *Appl. Phys. A*, 2003, **77**(3/4): 571-579.
[12] Moriyoshi C, Sugiura A, Itoh K, et al. *Ferroelectrics*, 2006, **339**(1): 1887-1893.
[13] Ashikaga K, Takaya K, Kanehara T, et al. *Jpn. J. Appl. Lett.*, 2007, **46**(2): 695-697.
[14] Xiong K, Robertson J. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(13): 2577-2579.
[15] Xiong K, Robertson J, Clark S J. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(8): 083710-1-13.
[16] Amanuma K, Hase T, Miyasaka Y. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(2): 221-223.
[17] Desu S B, Vijay D P, Zhang X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(12): 1719-1721.
[18] Yu T, Wang D S, Wu D, et al. *Integr. Ferroelectr.*, 2000, **31**(1-4): 333-339.
[19] Bu S D, Park B H, Kang B S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(8): 1155-1157.