

# CaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 铁电薄膜的生长取向调控和性能研究

任冠源<sup>1,2</sup>, 李宜冠<sup>2</sup>, 丁冬海<sup>1</sup>, 梁瑞虹<sup>2</sup>, 周志勇<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 铋层状铌酸铋钙(CaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CBN)铁电薄膜具有良好的铁电性能和疲劳特性, 是铁电随机存储器的重要候选材料之一。铋层状结构薄膜 *a* 轴外延生长对其高质量集成和应用具有重要意义, 然而 CBN 结构的各向异性使其根据晶体学调节自发极化更具挑战性。本研究采用脉冲激光沉积技术, 在 MgO(100)衬底上通过改变沉积温度的方式, 实现了 CBN 薄膜的取向生长。在 500、600 和 700 °C 沉积温度下分别生长出(115)、(200)和(00*l*)取向的 CBN 薄膜, 并且随着沉积温度升高, CBN 薄膜发生了(115)-(200)-(00*l*)取向的转变。扫描电子显微镜(SEM)结果表明, 600 °C 是 CBN 薄膜在 MgO 衬底上高质量 *a* 轴外延生长的最优沉积温度, 薄膜与衬底键合良好, 粗糙度较低。高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析表明, (200)取向的 CBN 薄膜为异质外延生长, 其与 MgO 衬底之间形成半共格界面, CBN/MgO 异质结构外延关系为(100)[001]CBN//[(100)[001]MgO。CBN 界面处的(200)平均间距为 0.5312 nm, 结合晶格匹配关系, 提出了一种可能的的外延匹配方式: 4 个 CBN 晶胞共同占用 5 个 MgO 晶格。此外, 通过压电力显微镜(PFM)发现了(115)取向 CBN 薄膜具有纳米畴结构, 以及(200)取向 CBN 薄膜表现出良好的面外极化翻转。

**关键词:** 外延薄膜; 生长机制; 取向调控; 铌酸铋钙

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1228-07

## CaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ferroelectric Thin Films: Modulation of Growth Orientation and Properties

REN Guanyuan<sup>1,2</sup>, LI Yiguan<sup>2</sup>, DING Donghai<sup>1</sup>, LIANG Ruihong<sup>2</sup>, ZHOU Zhiyong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** CaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (CBN) thin films with a bismuth layered structure are important precursors for ferroelectric memories, due to their high fatigue resistance, and good ferroelectric properties. The epitaxial growth of CBN along the *a*-axis is desirable for the integration and application. However, the structural anisotropic makes it challenging to regulate the polarization with respect to the crystallography. In this paper, a new strategy is proposed for the growth of *a*-axis oriented CBN thin films on MgO(100) single crystal substrate. This strategy is realized by changing the deposition temperature using the pulsed laser deposition technique. The CBN thin films are grown along (115)-, (200)-, and (00*l*)-crystallographic direction, when the films are deposited at 500, 600 and 700 °C, respectively. As the deposition temperature increases, the CBN films undergo (115)-(200)-(00*l*) orientation transition. Meanwhile, SEM

收稿日期: 2024-04-23; 收到修改稿日期: 2024-05-13; 网络出版日期: 2024-05-31

作者简介: 任冠源(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: renguanyuan233@163.com

REN Guanyuan (1999-), male, Master candidate. E-mail: renguanyuan233@163.com

通信作者: 周志勇, 研究员. E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn; 丁冬海, 教授. E-mail: dingdongxauat@163.com

ZHOU Zhiyong, professor. E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn; DING Donghai, professor.

E-mail: dingdongxauat@163.com

results show that 600 °C is the optimal deposition temperature for high-quality *a*-axis epitaxial growth of CBN films on MgO substrates. Under this condition, the films are well bonded to the substrate with a low roughness. HRXRD and HRTEM analyses show that the (200)-oriented CBN films are heterogeneous epitaxial growth, forming a semiconformal lattice interface between the (200)-oriented CBN film and the MgO substrate, also revealing a crystallographic relationship between the as-grown thin film and the substrate, *i.e.*, (100)[001]CBN//[(100)[001]MgO. The average (200) spacing at the CBN/MgO interface was measured to be 0.5312 nm. Based on the lattice-matching relationship, a theoretical model is proposed that four CBN unit cells matching five MgO unit cells. Moreover, the nanodomain structure of the (115)-oriented CBN thin films and the out-of-plane polarization switching of the (200)-oriented CBN thin films are demonstrated by PFM.

**Key words:** epitaxial film; growth mechanism; orientation regulation; calcium bismuth niobate

铁电材料具有压电、铁电、热释电和光电等特性, 可被制造成各种器件, 并受到广泛研究<sup>[1]</sup>。在电子信息领域, 基于铁电薄膜制备的铁电随机存储器 (Ferroelectric Random Access Memories, FeRAMs) 具有功耗低、读取快、寿命长等特点<sup>[2-3]</sup>, 其原理基于金属-铁电-金属电容器随外加电场的极化翻转。因此, 用于 FeRAMs 的铁电薄膜需具有较高的自发极化和良好的疲劳特性, 以便于检测信号以及在重复读写周期内保持稳定性<sup>[4]</sup>。铋层状结构铁电体 (Bismuth Layered Structural Ferroelectrics, BLSFs), 具有自发极化强、电阻率高、疲劳特性优异以及居里温度高等特点<sup>[5]</sup>, 是 FeRAMs 和高温压电器件的重要候选材料之一<sup>[6-7]</sup>。铋酸铋钙 ( $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , CBN) 是目前已知的 BLSFs 中居里温度最高的材料, 同时具有低老化率和高耐击穿场强等优点, 是 FeRAMs 以及严苛环境压电元件的重要候选材料之一。其晶体结构由一层铋氧层 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> 和两层钙钛矿层 ( $\text{CaNb}_2\text{O}_7$ )<sup>2-</sup> 沿 *c* 轴方向交替排列而成, 晶格常数  $a \approx b \approx 0.54$  nm,  $c \approx 2.50$  nm<sup>[8-9]</sup>。CBN 材料的铁电性能表现出高度各向异性, 其自发极化主要沿 *a* 轴方向<sup>[10-13]</sup>。然而, CBN 在 (001) 面的表面能较低, 导致材料易沿 [001] 轴 (*c* 轴) 方向生长, 但是沿 *c* 轴取向生长的 CBN 薄膜在面外方向没有自发极化, 所以 CBN 结构的各向异性使得根据晶体学调节自发极化更具挑战性。为了解决这一难题, 研究人员主要通过在不同衬底、缓冲层上调控晶格失配诱导薄膜取向生长, 如分别在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)<sup>[14-15]</sup>、SRO/Pt/Ti/Si(100)<sup>[16]</sup>、Pt/Ta/glass<sup>[17]</sup>、SRO/YSZ<sup>[18]</sup>、Nb-STO(111)<sup>[19]</sup> 等界面上制备出极轴取向、(117) 择优取向、(001) 择优取向、(200) 择优取向、(115) 择优取向以及 (013) 外延的 CBN 薄膜。其中 Zhang 等<sup>[20]</sup> 通过磁控溅射法在 MgO/SRO 上诱导生成大量 (200) 取向的 CBN 晶粒, 成功制备出 (200) 择优取向的 CBN 薄膜, 剩余极化强度  $P_r$  为

$\sim 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 但与理论值 ( $\sim 24.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 仍有一定差距。根据铋层状结构材料极化理论, (200) 取向 (*a* 轴取向) 的外延薄膜自发极化矢量垂直于薄膜平面, 剩余极化强度可以达到最大值<sup>[21]</sup>, 然而目前 *a* 轴取向的外延 CBN 薄膜尚未见报道。

调控沉积温度是一种可行的薄膜取向生长控制方式, 沉积温度对薄膜取向的调控与所选衬底的晶格常数有关。李宜冠等<sup>[22]</sup> 在与 CBN(001) 晶面晶格失配较小的 STO(001) 衬底上沉积 CBN 薄膜时, 沉积温度对薄膜的生长取向没有明显影响, 而在与 CBN(001) 晶面晶格失配较大的衬底上沉积 CBN 薄膜时, 薄膜生长取向会根据沉积温度的变化发生转变。Wang 等<sup>[16]</sup> 在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 衬底上沉积 CBN 薄膜, 沉积温度为 450 °C 时, 薄膜为 (115) 择优取向生长。随着沉积温度升高, 薄膜 (117) 衍射峰强度逐渐升高, 沉积温度为 600 °C 时薄膜为 (117)、(115) 混合取向生长。Cho 等<sup>[23]</sup> 通过脉冲激光沉积技术在 *n*+-Si(100) 衬底上, 于 450 和 750 °C 沉积温度下分别制备了 (115) 择优取向和 (001) 择优取向的 CBN 薄膜。可见在与 CBN(001) 晶面具有较大晶格失配的衬底上, 薄膜生长取向会随着沉积温度不同发生变化, 450~750 °C 是 CBN 薄膜的理想沉积温度区间, 在这个温度范围内会发生两种及以上取向的竞争。但是到目前为止, 关于沉积温度调控 CBN 取向生长的报道较少, 并且 (200) 外延取向生长的 CBN 薄膜尚未报道。

MgO 单晶的晶格常数为 0.42 nm, MgO(100) 衬底与 CBN 薄膜 (001) 晶面的晶格失配 ( $\sim 8.2\%$ ) 远大于其与 (100)/(010) 晶面的晶格失配 ( $\sim 4.7\%$ ), 可以预期, 在 MgO 上生长的 CBN 薄膜中可以产生大量的 *a* 轴晶粒, 并且其与 CBN 薄膜 (001) 晶面具有较大的晶格失配, 可以通过沉积温度调控薄膜 *a* 轴取向生长。因此, 本研究通过脉冲激光沉积技术, 以 MgO(100)

作为衬底,在 500~700 °C 沉积温度内制备 CBN 薄膜,研究不同沉积温度对薄膜取向生长的影响,以获得实现高质量 *a* 轴外延的 CBN 薄膜。通过不同表征技术确定 *a* 轴外延 CBN 薄膜的外延关系,研究不同取向生长的 CBN 薄膜的电学性能。

## 1 实验方法

### 1.1 CBN 薄膜的制备

使用脉冲激光沉积技术(Pulsed Laser Deposition, PLD)在 MgO(100)单晶衬底上沉积 CBN 薄膜。靶材和底电极分别为自制的质量分数 7.5% Bi 过量 CBN 靶材<sup>[24]</sup>和 SRO 靶材,衬底为商用的 MgO(100)单晶衬底。设定 500、550、600、650 和 700 °C 为 CBN 薄膜的沉积温度,获得的薄膜分别简称为 CBN50, CBN55, CBN60, CBN65, CBN70。衬底与靶材的间距为 60 mm,沉积氧压为 13 Pa,激光频率为 5 Hz,激光能量密度为 2 J/cm<sup>2</sup>,沉积脉冲数为 10000。完成沉积后,在 5×10<sup>4</sup> Pa 的氧气压力下以 20 °C/min 的速率降至室温。

### 1.2 测试与表征

利用高分辨 X 射线衍射仪(HRXRD, Bruker D8 Discover)表征薄膜的相结构和生长取向。利用扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM 300, ZEISS, 德国)表征薄膜的生长模式、表面形貌和晶粒大小。通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F, JEOL, 日本)分析薄膜的微区取向以及薄膜的外延关系。使用压电力显微镜(PFM, Jupiter XR, Oxford, 英国)分析薄膜的面内面外畴结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构与取向

通过 HRXRD 研究不同温度(500~700 °C)沉积的 CBN/MgO 异质结构的相结构和生长取向。如图 1 所示,不同温度沉积的 CBN 薄膜的 HRXRD 在  $\theta$ -2 $\theta$  模式下检测到(00 $l$ )( $l=4, 6, 8, 10, 14$ )、(200)、(020)、(117)和(115)CBN 的衍射峰,红色\*为杂峰。由于(200)和(020)CBN 衍射峰的 *a*、*b* 轴晶格常数相近而无法区分,所以将其统一标记为(200)衍射峰<sup>[18]</sup>。CBN50 仅检测到(115)CBN 的衍射峰; CBN60 仅检测到(200)CBN 的衍射峰,说明在 500 和 600 °C 沉积时, CBN 薄膜在 MgO 衬底上分别沿(115)和(200)取向生长,并且如 CBN55 所示,在 500~600 °C 沉积时存在(115)和(200)晶粒的竞争。CBN70 检测到(200)、

(00 $l$ )、(117)CBN 的衍射峰以及由第二相引起的杂峰,其中(00 $l$ )取向晶粒占比较大,说明在 700 °C 沉积时薄膜为(00 $l$ )择优取向生长,并且在 600~700 °C 沉积时存在(200)和(00 $l$ )晶粒的竞争。采用公式(1)评价不同温度沉积 CBN 薄膜的择优取向度  $f_{(abc)}$ <sup>[25]</sup>。

$$f_{(abc)} = \frac{\sum (I_{abc}/I_{abc}^*)}{\sum (I_{hkl}/I_{hkl}^*)} \quad (1)$$

其中,  $I_{abc}$  和  $I_{hkl}$  分别为某个取向衍射峰强度的相对值与全部衍射峰强度的相对值,  $I_{abc}^*$  和  $I_{hkl}^*$  分别为某个取向衍射峰强度值与全部衍射峰强度值。图 2 为(00 $l$ )、(200)、(117)、(115)取向在 500~700 °C 沉积 CBN 薄膜中的择优取向度。当 CBN 薄膜的沉积温度从 500 °C 升高至 550 °C 时,  $f_{(115)}$  从 0.983 降低至 0.274,  $f_{(200)}$  从 0.001 升高至 0.726。当沉积温度为 600 °C,  $f_{(115)}$  降低至 0, 薄膜为完全(200)取向生长,说明 600 °C 为 CBN(200)取向晶粒生长的最佳沉积温度。当温度超过 600 °C 时,晶粒开始沿(00 $l$ )取向生长。当沉积温度为 700 °C 时,  $f_{(200)}$  为 0.001,  $f_{(00l)}$  为 0.782,  $f_{(117)}$  为 0.210, 薄膜沿(00 $l$ )择优取向生长,同时出现第二相(如图 1 红色\*标记所示),这可能是由于沉积温度过高而产生焦绿石相。

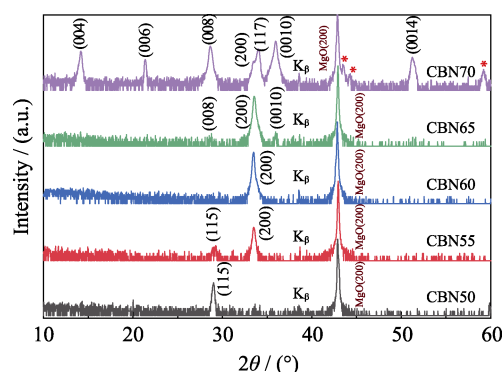


图 1 MgO 衬底上不同温度沉积 CBN 薄膜的 HRXRD 图谱  
Fig. 1 HRXRD patterns of CBN films deposited at different temperatures on MgO substrate

CBN70, CBN65, CBN60, CBN55, and CBN50 denote the thin films grown at 700, 650, 600, 550, and 500 °C, respectively.

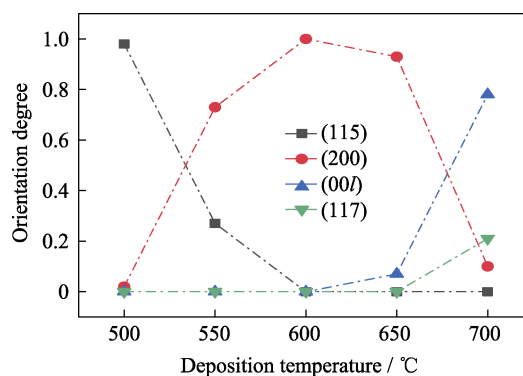


图 2 不同温度沉积 CBN 薄膜的择优取向度  
Fig. 2 Optimized orientation degree of CBN films deposited at different temperatures

## 2.2 微观形貌

通过 SEM 探究不同取向 CBN 薄膜的断面微观形貌, 图 3(a~c)分别为(115)取向、(200)取向和(00 $l$ )取向 CBN 的断面形貌图。其中, (115)取向 CBN 具有明显的双层薄膜结构, 底部薄膜呈无定形状态, 厚度约为 117 nm, 上层晶粒是均匀的柱状晶结构, 厚度约为 245 nm。衬底的夹持效应导致薄膜易沿着与衬底晶格失配最小的取向生长, 然而到达衬底的沉积原子扩散能过低, 会先产生一层无定形结构的 CBN 薄膜, 当薄膜超过一定厚度后, 来自衬底的夹持效应减弱, (115)取向晶粒在无定形结构的薄膜上开始生长, 同时由于能量较低, 薄膜沉积过程中的遮蔽效应使薄膜内部产生较大的缝隙。可见(115)取向是一种沉积原子能量匮乏时在高过饱和状态下易出现的取向。Cho 等<sup>[23]</sup>和 Wang 等<sup>[16]</sup>分别在 Si 和 YSZ 衬底上低温沉积 CBN 薄膜时, 均出现该取向。由于 Si( $\sim 0.54$  nm)、YSZ( $\sim 0.51$  nm)、MgO( $\sim 0.42$  nm)衬底的晶格常数相差较大, 低温沉积时 CBN 薄膜出现的(115)取向仅与沉积温度有关。随着沉积温度逐渐升高, 沉积原子扩散能提升, 原子可以到达热力学平衡状态, 双层膜结构消失, 薄膜厚度从 $\sim 362$  nm 降至 $\sim 202$  nm, 这可能是(115)取向晶粒生长速率较

快导致的。(200)取向的 CBN 薄膜的断面致密, 薄膜与衬底界面清晰, 说明薄膜与衬底键合良好, 薄膜质量较好。从(00 $l$ )取向的 CBN 薄膜的断面 SEM 照片中可以观察到, 薄膜具有较大的粗糙度, 表面产生方形大晶粒, 这可能是由于沉积原子扩散能较高, 导致生长较快的晶粒消耗生长较慢的晶粒, 从而使晶粒不断长大<sup>[26]</sup>。

HRXRD 和 SEM 结果表明, 沉积温度在 500~700  $^{\circ}\text{C}$  之间时, CBN 薄膜的取向生长受到沉积温度的影响, 随着温度升高会发生(115)-(200)-(00 $l$ )取向的转变。其中 600  $^{\circ}\text{C}$  沉积的 CBN 薄膜结构致密、粗糙度低、取向单一, 说明 600  $^{\circ}\text{C}$  为 MgO 衬底上沉积高质量  $a$  轴取向生长 CBN 薄膜的最优沉积温度。

## 2.3 外延生长机理

通过 HRXRD 的  $\Phi$  扫描模式宏观上证实 MgO 衬底上的(200)取向 CBN 异质外延生长, 如图 4 所示。(200)取向的 CBN 薄膜具有与 MgO 衬底相同的四重对称性, 衍射峰相隔 90 $^{\circ}$ , 且衍射峰的位置与衬底相同。面内  $\Phi$  扫描测试结果表明 CBN 薄膜在 MgO 衬底是外延生长的, 推断其外延关系为 (100)CBN// (100)MgO。

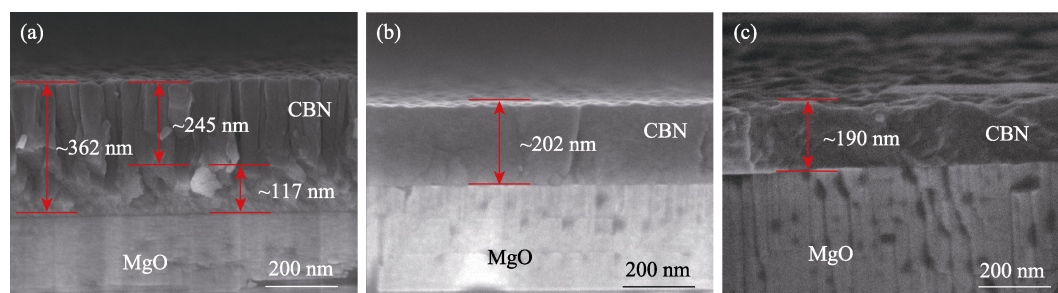


图 3 不同取向 CBN 薄膜的断面形貌图

Fig. 3 Cross-sectional images of CBN films with different orientations

(a) (115) CBN; (b) (200) CBN; (c) (00 $l$ ) CBN

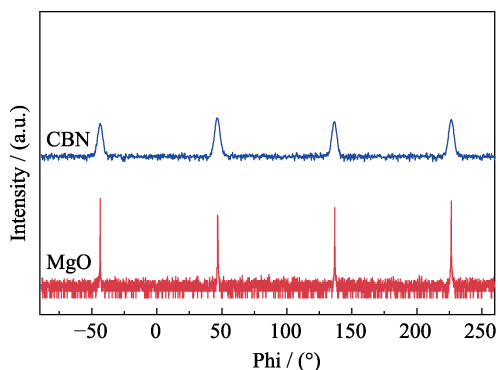


图 4 (200)取向 CBN/MgO 异质结构的 HRXRD  $\Phi$  扫描图谱  
Fig. 4 HRXRD  $\Phi$  scanning patterns of (200)-oriented CBN/MgO heterogeneous structure

通过 HRTEM 在原子尺度上进一步确认(200)取向 CBN 薄膜的界面微结构和外延关系。从图 5(a)所示的 CBN 薄膜 TEM 断面图中可以清晰观察到典型的  $a$  轴晶粒沿面外方向生长。CBN 薄膜和 MgO 衬底的选区电子衍射(SAED)图案如图 5(b, c)所示, 可以分别索引到  $[001]_{\text{CBN}}$  和  $[001]_{\text{MgO}}$  带轴。CBN/MgO 异质界面的 SAED 图案如图 5(d)所示, 两者的衍射斑点在同一带轴上, 这充分证明了上述关于 CBN 薄膜与 MgO 衬底之间外延关系的推断, CBN 和 MgO 之间的外延关系为 (100)[001]CBN// (100)[001]MgO。可以发现, 衬底和薄膜的衍射斑点并未重合, 说明薄膜与衬底之间形



成半共格界面。

采用公式(2)计算 CBN 薄膜与 MgO 衬底的晶格失配度  $f^{[27]}$ :

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $a_f$  为薄膜的晶格常数,  $a_s$  为衬底的晶格常数。由(100)[001]CBN/(100)[001]MgO 的外延关系建立的模型如图 6 所示, 图 6(a, b)分别为[001]方向和[010]方向的(200)CBN/MgO 外延关系图。如图 6(a)所示, 当单个 CBN 晶胞沿  $a$  轴生长在 MgO 衬底上时, 在[001]方向上 CBN 晶胞可以与 6 个 MgO 晶格良好地匹配, 晶格失配度为 0.91%。然而在[010]方

向上 CBN 晶胞难以与 MgO 晶格匹配, 晶格失配度超过 30%。根据薄膜外延理论, 当晶格失配度超过 20%时, 薄膜将会与衬底失去外延能力, 所以单个 CBN 晶胞无法与 MgO 衬底晶格匹配。

从图 5(e)所示的 HRTEM 图谱可以直接测量(200)平均间距, 即  $b$  轴晶格常数, 约为 0.5312 nm, (200)取向的 CBN 薄膜与 MgO 衬底的界面处受到压应力的作用。由于薄膜与衬底之间为半共格界面, 根据界面处薄膜的晶格参数, 提出一种可能的外延匹配方式, 如图 6(b)所示, 在[010]方向上, 4 个 CBN 晶胞在  $b$  轴方向总长为 2.2148 nm, 5 个 MgO 晶格为 2.1 nm, 在这种情况下, CBN 薄膜  $b$  轴晶格失配度为 -3.01%, 符合薄膜外延理论。

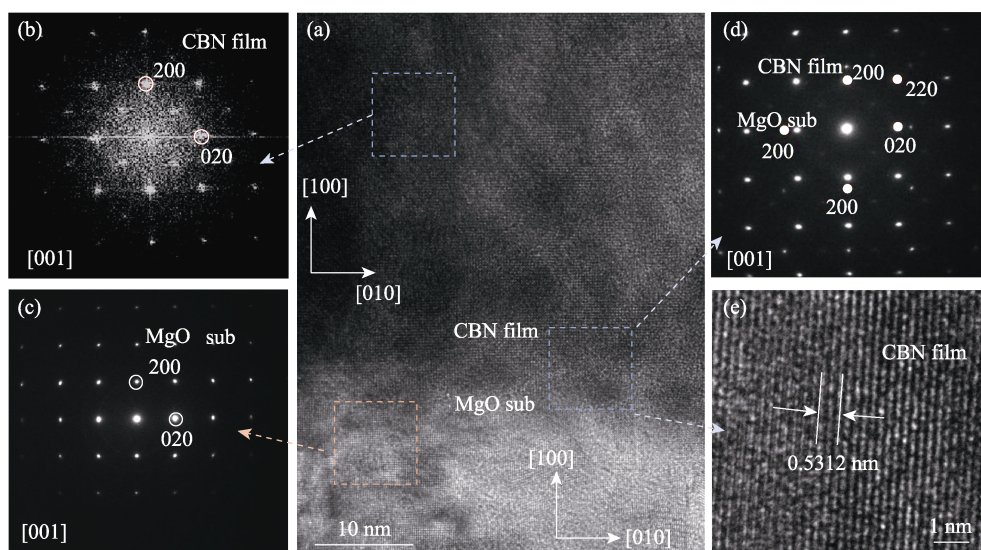


图 5 界面处(200)取向的 CBN 薄膜的 TEM 照片和 SAED 图案

Fig. 5 TEM images and SAED patterns of (200)-oriented CBN films

(a) Cross-sectional TEM image of CBN film; (b-d) SAED patterns of (b) CBN film, (c) MgO substrate, and (d) CBN/MgO heterostructure; (e) HRTEM image of CBN film

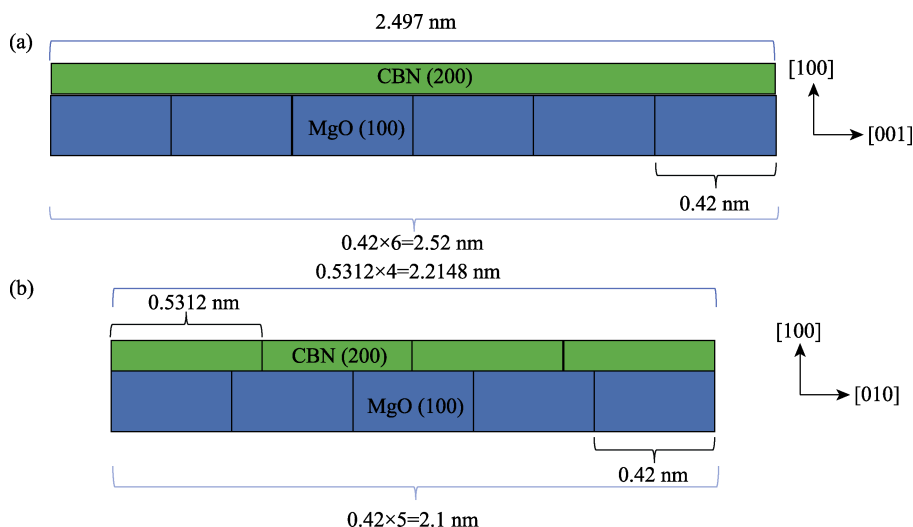


图 6 (200)取向的 CBN 薄膜与 MgO 衬底的外延匹配方式

Fig. 6 Epitaxial matching modes between (200)-oriented CBN film and MgO substrate (a) [001]; (b) [010]

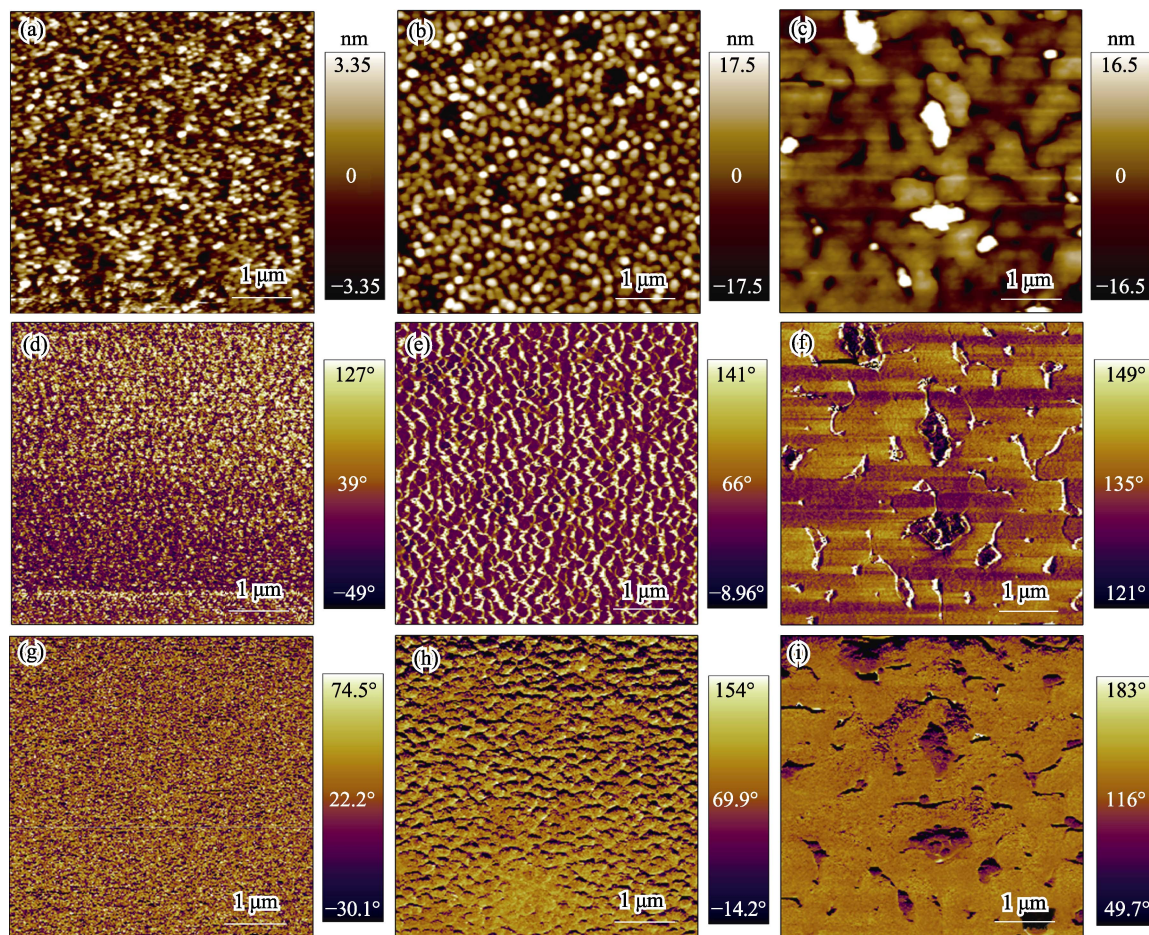


图 7 不同取向 CBN 薄膜的表面形貌以及 PFM 图

Fig. 7 Surface topographies and PFM images of CBN films with different orientations

(a-c) Surface topographies of (a) (115) CBN, (b) (200) CBN and (c) (00l) CBN;  
 (d-f) VPFM images of (d) (115) CBN, (e) (200) CBN and (f) (00l) CBN;  
 (g-i) LPFM images of (g) (115) CBN, (h) (200) CBN and (i) (00l) CBN

## 2.4 铁电性能

通过 PFM 研究不同取向 CBN 薄膜的畴结构与生长取向的关系, 在 10 V 测试电压下, 和  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  区域内测量(115)、(200)和(00l)取向的 CBN 薄膜的面内 PFM 图(LPFM 图)和面外 PFM 图(VPFM 图)。如图 7 所示, (115)取向的 CBN 薄膜具有面外纳米畴结构, 面内畴翻转不明显。由于沉积原子迁移率较低, 导致畴尺寸较小( $\sim 10\ \text{nm}$ ), 但其仍具有面外铁电性能。(200)取向的 CBN 薄膜具有良好的面外畴结构, 虽然其晶粒仍然较小, 但是 PFM 扫描出的表面形貌与 VPFM 图存在明显差距, 尤其是在孔洞附近的畴均得到翻转, 说明(200)取向 CBN 薄膜在面外方向具有良好的铁电性。(00l)取向的 CBN 薄膜表面形貌与 VPFM 图、LPFM 图基本一致, 说明(00l)择优取向生长的 CBN 薄膜铁电性能较差。

## 3 结论

本研究利用脉冲激光沉积技术, 在  $\text{MgO}(100)$

衬底上制备了高质量(200)外延 CBN 薄膜。在  $500\sim 700\ ^\circ\text{C}$  沉积时, CBN 薄膜取向会根据沉积温度发生两次转变, 即(115)-(200)-(00l), 证明了通过控制沉积温度改变薄膜生长取向的可行性, 确定了在  $\text{MgO}$  衬底上 CBN 薄膜  $a$  轴外延生长的最优沉积温度为  $600\ ^\circ\text{C}$ 。SEM 分析表明, (200)取向的 CBN 薄膜与衬底结合良好。通过 HRXRD 和 HRTEM 分析, 确定(200)取向 CBN 与  $\text{MgO}$  的外延关系为  $(100)[001]\text{CBN}/(100)[001]\text{MgO}$ 。通过 HRTEM 测量出 CBN/ $\text{MgO}$  界面处的(200)平均间距为  $0.5312\ \text{nm}$ , 确定在  $\text{MgO}$  衬底与 CBN 薄膜之间形成半共格界面, 并提出了一种可能的外延匹配方式: 在  $b$  轴方向上, 4 个 CBN 晶胞共同占用 5 个  $\text{MgO}$  晶格。此外, PFM 结果证实了(115)CBN 薄膜中存在纳米畴结构, 具有面外铁电性, (200)CBN 具有良好的面外畴结构。在外延生长理论方面, 本研究为铋层状结构压电薄膜的生长调控提供了理论指导, 为  $a$  轴外延生长 CBN 薄膜提供了新的思路。在应用方面, 本研究为 FeRAMs、高温机电系统提供了重要的候选材料。



## 参考文献:

- [1] SETTER N, DAMJANOVIC D, ENG L, *et al.* Ferroelectric thin films: review of materials, properties, and applications. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(5): 051606.
- [2] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, **315**(5814): 954.
- [3] GUO R, YOU L, ZHOU Y, *et al.* Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1990.
- [4] PARK B H, KANG B S, BU S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1999, **401**(6754): 682.
- [5] ZHOU Z, CHEN T, DONG X. Research progress of perovskite layer structured piezoelectric ceramics with super high Curie temperature. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 251.
- [6] DE ARAUJO C A P, CUCHIARO J D, MCMILLAN L D, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, 1995, **374**(6523): 627.
- [7] ZHANG Y, LI C, LI J, *et al.* Enhancing speed and stability of polarization reversal in predominantly *a/b*-axes-oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, **13**(12): 1900370.
- [8] BLAKE S, FALCONER M, MCREEDY M, *et al.* Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type  $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$  (A = Ba, Sr, Ca). *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**(8): 1609.
- [9] IRIE H, MIYAYAMA M, KUDO T. Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(8): 4089.
- [10] ISUPOV V A. Two types of  $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$  layered perovskite-like ferroelectrics. *Inorganic Materials*, 2006, **43**(9): 976.
- [11] WITHERS R L, THOMPSON J G, RAE A D. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **94**(2): 404.
- [12] NEWNHAM R E, WOLFE R W, DORRIAN J F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family. *Materials Research Bulletin*, 1971, **6**(10): 1029.
- [13] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, NAKAGAWA Y, *et al.* Crystal structure and ferroelectric properties of  $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (A = Ca, Sr, and Ba). *Physical Review B*, 2000, **61**(10): 6559.
- [14] SIMOES A Z, RIES A, RICCARDI C S, *et al.* High Curie point  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films: a potential candidate for lead-free thin-film piezoelectrics. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(7): 299.
- [15] SIMOES A Z, RAMIREZ M A, RIES A, *et al.* Microwave synthesis of calcium bismuth niobate thin films obtained by the polymeric precursor method. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**(8): 1461.
- [16] WANG Y L, OUYANG J. Orienting high Curie point  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ferroelectric ferroelectric films on Si at 500 °C. *Ceramics International*, 2019, **45**(16): 20818.
- [17] AHN Y, JANG J, SON J Y. Ferroelectric properties of lead-free polycrystalline  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films on glass substrates. *AIP Advances*, 2016, **6**(3): 035123.
- [18] ZHANG Y, WANG C M, LI Y, *et al.* Enhancing electromechanical properties of  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films grown on Si. *Ceramics International*, 2016, **42**(15): 17928.
- [19] LI Y, HAO Y, JU M, *et al.* Significantly enhanced electrostrain in oriented epitaxial self-assembled Aurivillius-type piezoelectric films via regulating polarization vectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(19): 23470.
- [20] ZHANG Y, OUYANG J, ZHANG J, *et al.* Strain engineered  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films with enhanced electrical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(26): 16744.
- [21] LEE H N, HEESSE D, ZAKHAROV N. *et al.* Ferroelectric  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  films of uniform *a*-axis orientation on silicon substrates. *Science*, 2002, **296**(5575): 2006.
- [22] 董显林, 李宜冠, 周志勇. 一种 *c* 轴择优取向的铌酸铋钙薄膜及其制备方法: CN112813385A. 2021-05-18.
- [23] CHO H S, DESU S B. Structural and electrical properties of oriented ferroelectric  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films deposited on n+-Si (100) by pulsed laser deposition. *Physica Status Solidi Applied Research*, 1997, **161**(2): 371.
- [24] LI Y, YU Z, FU Z, *et al.* Epitaxial growth mechanism and ferroelectric property of *c*-oriented bismuth-layered  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  film. *Applied Physics Letters*, 2023, **123**(24): 242901.
- [25] LU C J, QIAO Y, QI Y J, *et al.* Large anisotropy of ferroelectric and dielectric properties for  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(22): 222901.
- [26] YAO H J, LI Y, LUO J H, *et al.* Epitaxial growth of perovskite oxide  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayer films on  $\text{SrTiO}_3$  substrate. *Journal of Functional Materials*, 2004, **35**(z1): 2890.
- [27] 吴自勤, 王兵主. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2003: 262.