

济南大学

硕士学位论文

SrBi₄Ti₄O₁₅与CaBi₄Ti₄O₁₅铁电薄膜制备
与性能研究

姓名：丁彦霞

申请学位级别：硕士

专业：材料学

指导教师：胡广达

20070508

摘 要

铋系层状结构铁电薄膜由于在 Pt 电极上具有良好的抗疲劳性能,成为目前国际铁电领域的研究热点之一。这类材料的研究主要包括 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9(\text{SBT})$ 、 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(\text{SBTi})$ 和 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(\text{CBTi})$ 。其中 SBTi 和 CBTi 都属于四层铋系钙钛矿结构材料,具有高度的各向异性和高的居里温度,在高温压电器件中也有广阔的应用前景。值得注意的是 SBTi 和 CBTi 的抗疲劳性能优于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}(\text{BT})$,而沉积温度低于 SBT。但是,关于 SBTi 和 CBTi 铁电和压电性能研究的报道还不多见。与所有的铋系钙钛矿材料一样,如何控制取向和降低矫顽场是四层铋系钙钛矿铁电薄膜在各种器件应用中必须解决的两个关键问题。本文针对这两个问题,从制备工艺、结构和性能之间的关系等方面对 SBTi 和 CBTi 进行了系统的研究。

本论文中利用溶胶-凝胶法分别在硅衬底上和带有铂金电极的硅衬底上制备了 SBTi 和 CBTi 薄膜。系统地研究了 Bi 含量、退火工艺(预处理温度、退火温度等)、厚度和掺杂等因素对铁电薄膜的结构、表面形貌和铁电性能的影响。通过对 SBTi 和 CBTi 铁电薄膜 XRD 衍射图谱,原子力显微镜和电滞回线结果的分析,本研究中确定出了最佳的制备工艺参数。

1、本论文系统研究了热处理工艺对取向的影响。通过优化工艺条件在硅衬底上成功地制备了(100)择优取向的 SBTi 铁电薄膜,并对其电学性能进行了测试。结果表明:(1)过量 Bi_2O_3 的加入可以补偿高温烧结过程中 Bi 的挥发,抑制焦绿石相的生成。同时适量 Bi 的加入可以提高晶体的晶化程度。(2)随着烧结温度的升高,SBTi 材料的晶粒逐渐长大、长完整。由于晶粒沿 $a(b)$ -轴方向的生长速度比沿 c -轴方向要快得多,因此当采用层层退火的工艺条件时, $a(b)$ -轴取向的晶粒将会逐渐覆盖 c -轴取向晶粒的生长,从而得到了(100)择优取向的薄膜。由于 $a(b)$ -轴取向的晶粒结晶需要大的激活能,所以在其他条件相同而温度较低的情况下得不到 $a(b)$ -轴择优取向的薄膜。(3)对 $a(b)$ -轴择优取向的薄膜进行了电学性能的测试。可以发现薄膜有很好的绝缘性和优异的介电性能,其记忆窗口的宽度大约为 0.7V。

2、同其他铋系钙钛矿铁电薄膜相比，CBTi 铁电薄膜的高矫顽电场问题比较突出，因此我们选择沉积在铂金电极上的 CBTi 铁电薄膜作为我们的研究对象来研究 A 位高价掺杂对矫顽场的影响。结果表明：（1）当 Bi 过量 15% 时，我们仍然得到了一个纯的 CBTi 的钙钛矿结构。当膜厚为 500nm 时有利于晶化和 a -轴取向晶粒的生长。（2）掺杂后物相分析结果表明薄膜为多晶结构，通过计算其体积分数，可以看出随着 La 元素掺量的增多，(100) 取向晶粒的体积分数逐渐增大。即 La 的加入有利于提高 a -轴取向晶粒的形成。（3）电学测试表明，随着 La 掺加量的增多，剩余极化逐渐增大。矫顽场在掺加量 $x=0.18$ 时最小，大约比未掺杂 CBTi 的矫顽场小 27.5%。从疲劳测试中我们发现未掺杂的 CBTi 几乎没有任何疲劳现象；而掺杂后薄膜的疲劳性能在 10^6 和 10^8 之间存在一定程度的降低，但是在 10^8 之后，极化又恢复到原来的状态。因此，La_{0.24}V_{0.12}Ca_{0.64}Bi₄Ti₄O₁₅ (CLBTi0.24) 的疲劳特性将不会影响铁电器件的实际应用。掺杂后薄膜的绝缘性有了很大程度的提高。

综上所述，我们的工作为将来各种铋系钙钛矿铁电薄膜的取向控制和矫顽场的降低打下了坚实的基础，对氧化物薄膜材料的基础和应用研究具有重要的意义。

关键词：铋系层状钙钛矿，锶铋钛，钙铋钛，溶胶-凝胶，铁电薄膜

ABSTRACT

Due to the excellent fatigue endurance against polarization switching on Pt electrodes, the bismuth-layered-perovskite oxides including $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) and $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBTi) have been studied extensively for decades. Both SBTi and CBTi belong to the bismuth-layered-perovskite oxides with 4-layered TiO_6 octahedra in the perovskite block. The high Curie temperature (T_c) and highly anisotropic structure make them promising for the high-temperature piezoelectric devices. It is worth noting that SBTi and CBTi possess lower depositing temperature compared to that of SBT, and a better fatigue endurance than that of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BT). However, few reports have been reported on the ferroelectric and piezoelectric properties of SBTi and CBTi films. Similar to the other bismuth-layered-perovskite oxides, structure control and lowering the coercive field (E_c) are imperative for the applications of various devices. Aimed at these two problems, we investigated the relationship between preparation technology, structures and properties of the two films.

SBTi and CBTi thin films were fabricated on *p*-type Si(100) and Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using a modified sol-gel method, respectively. The effects of bismuth content, processing conditions (including preheating temperature and annealing temperature), and film thickness on structure, surface morphologies, and ferroelectric properties of thin films were studied systematically. The processing conditions of SBTi and CBTi thin films were optimized based on the results of XRD, AFM, and *P-E* hysteresis loops.

1. The effect of processing conditions on growth of (100)-oriented grains was studied. It is found that excess of bismuth nitrate added can compensate for possible bismuth loss during the annealing process and restrain the formation of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase. With the increase of annealing temperature, the relative intensity of (100) peak increased and became predominant at 750 °C, whereas the (00*l*) peaks decreased and became almost undetectable at 750 °C. It is known that crystal growth of

bismuth-layer-structured materials along the *a*- and *b*-axis is faster than that along the *c*-axis. Thus, the growth of (100)-oriented grains should be much faster than those of (119)- and (001)-oriented grains normal to the film surface. Under the layer-by-layer annealing condition, the (119)- and (001)-oriented grains will be covered by the (100)-oriented grains with the increase of the film thickness. Such growth behavior has been demonstrated in the (100)-predominant SrBi₂Ta₂O₉ thin films using the grazing angle x-ray diffraction. Note that (100)-predominant SBTi film cannot be formed at temperatures lower than 700 °C, although the same annealing method was adopted. It seems that larger activation energy is required to form the (100)-predominant SBTi film. Anyway, our results suggest that the structure of SBTi films can be controlled by using the layer-by-layer annealing method. The (100)-predominant SBTi film exhibits good insulating properties and low dielectric loss. The memory window of the MFSM structure is about 0.7 V.

2. The issue of higher coercive field is more prominent for CBTi thin films compared to other bismuth-layered-perovskite oxides. We have investigated the effects of La doping on E_c of CBTi thin films. It was found that, though 15% extra bismuth was added, no secondary phase (such as pyrochlore phase Bi₂Ti₂O₇ or Bi₄Ti₃O₁₂ perovskite structure) can be found, indicating that a pure CBTi perovskite phase was obtained in all samples. This suggests that the doping ions were fully incorporated into the perovskite structure. The thickness of 500 nm is favorable for the growth of crystal grains and *a*-axis-oriented grains. The volume fractions for the main diffraction peaks were calculated. It can be seen that the volume fractions of (100)-oriented and (001)-oriented grains increase with the increase of La concentration and the $2P_r$ also increases with the increase of La content. The coercive field decreased dramatically for the applied electric field larger than 150 kV/cm. The leakage properties of La_{0.24}□_{0.12}Ca_{0.64}Bi₄Ti₄O₁₅ (CLBTi0.24) film were improved. This is believed to be related to the lower concentration of oxygen vacancies compared to CBTi film. Owing to the large value of the polarization of CLBTi0.24 film, the polarization of CLBTi0.24 film exhibited a little

decrease before 10^8 cycles and then self-rejuvenated to the original value. Therefore, the decrease of the E_c of CBTi film induced by La doping was not at the cost of other ferroelectric properties. La doped CBTi films are promising candidates for the application of low power FeRAMs.

In summary, our works on the structure control and lowering the coercive field for SBTi and CBTi films will provide some useful information for the whole family of bismuth-layered-perovskite oxides. Our findings will be interesting for the research areas of oxide thin films.

Key Words: Bi-layered perovskite, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, Sol-Gel, Ferroelectric thin films

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 丁彦霞 日期： 07.6.5

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解济南大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借鉴；本人授权济南大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 丁彦霞 导师签名： 胡广进 日期： 07.6.5

第一章 绪论

1.1 铋层类钙钛矿结构铁电材料

1.1.1 铋层类钙钛矿结构铁电材料的晶体结构^[1-9]

图 1.1 为传统钙钛矿和铋层类钙钛矿的晶体结构示意图。铋层类钙钛矿结构铁电材料的通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ ，由类萤石结构 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和类钙钛矿结构 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 层规则共生而成，铋层与氧八面体四重轴垂直，每隔 m 个类钙钛矿层出现一个铋层。式中 A 为适合于 12 配位的 1, 2, 3 价离子或它们的复合，如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 等；B 为适合于 6 配位的 3, 4, 5, 6 价离子或它们的复合，如 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ni^{5+} 、 Ta^{5+} 、 V^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 等；整数 m 代表 c -轴方向两个相邻的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间所包括的连续氧八面体的个数，其值一般为 1~5（如果 m 为小数，例如 $m=3.5$ ，实际上是 $m=3$ 和 $m=4$ 的有规则共生）。在铋系层状钙钛矿铁电材料中，目前研究较多的材料有 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Sr}$, $\text{B}=\text{Ta}$, $m=2$)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Bi}$, $\text{B}=\text{Ti}$, $m=3$)、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A}=\text{Bi}/\text{Sr}$, $\text{Bi}/\text{Sr}=2:1$, $\text{B}=\text{Ti}$, $m=4$)等。其中 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)的结构可以看成是由 4 层以顶角相连的 $[\text{TiO}_6]$ 氧八面体类钙钛矿层($\text{SrBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$)²⁻被 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层隔开^[10]。

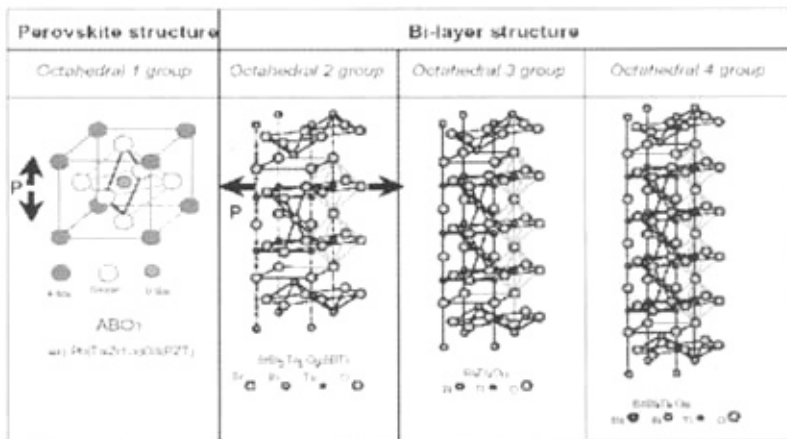


图 1.1 晶体结构示意图

1.1.2 典型铋层类钙钛矿结构铁电单晶的特性

虽然单晶与薄膜的电子结构并不完全相同^[11,12]，但了解单晶特性对深入了解铋层类钙钛矿结构铁电薄膜特性有很大的帮助。对铋层类钙钛矿结构铁电材料，其特性主要表现为：

(1) 晶体自发极化主要沿 a -轴方向。由于 a 方向的滑移面垂直于 b -轴，沿 b -轴方向无自发极化。氧八面体沿 a -轴所固有的细微交互旋转造成的位移是沿 c -轴方向的自发极化产生的主要原因^[13,14]。对任意两个相邻的氧八面体，氧原子的旋转方向相反（如图 1.2 中的 O_1 - O_3 和 O_2 - O_4 ），导致相邻的氧八面体沿 c -轴方向的自发极化方向相反，相互抵消。因此当 m 值为偶数时，沿 c -轴方向的自发极化对总自发极化的贡献不为零，因此对铋层类钙钛矿结构铁电材料，沿 c -轴方向自发极化与 m 的奇偶性有关。

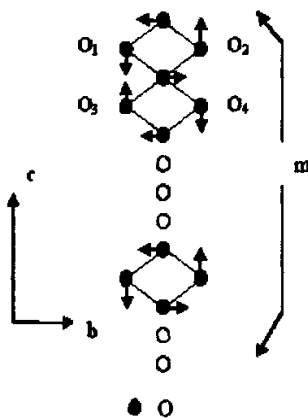


图 1.2 氧八面体沿平行于 a -轴方向旋转示意图

(2) 介电特性的各向异性：对于铋层类钙钛矿结构铁电材料，沿 $a(b)$ -轴方向的介电常数远大于 c -轴方向的介电常数；沿 $a(b)$ -轴方向的介电常数随温度的变化关系遵循 Curie-Weiss 定律，但沿 c -轴方向的介电常数的变化关系不遵循 Curie-Weiss 定律。这是由各向异性的晶体结构造成的。沿 $a(b)$ -轴方向，铁电类钙钛矿层和顺电铋氧层平行排列，而沿 c -轴方向，它们一个接一个排列，因此顺电铋氧层对沿 $a(b)$ -轴方向的整体介电性能无影响，而沿 c -轴方向，顺电铋氧层对介电性能随温度的变化有很大的影响。

(3) 一般来说, 随着居里温度的升高, 剩余极化强度逐渐增大; 随着 m 的增加, 矫顽场逐渐减少。

(4) m 值对直流电导的影响: 实验表明, 随相邻 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间的钙钛矿层的增加, 相同温度下, 材料的电阻率增大, 这是由于每种化合物中不同数量的空位造成的。将 BT, SBTi, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 分别表示为 $\text{Bi}_2\text{O}_33(\text{Bi}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{TiO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_34(\text{Bi}_{2/4}\text{Sr}_{1/4}\text{V}_{1/4}\text{TiO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_35(\text{Bi}_{2/5}\text{Sr}_{1/5}\text{V}_{1/5}\text{TiO}_3)$, 式中 V 表示 A 位未被离子占据的位置。可以看出, 对于 BT, SBTi, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, 在相邻两个 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层之间分别有 3, 4, 5 个类钙钛矿层, 随着类钙钛矿层数的增加, 在 A 位未被离子占据的位置逐渐减少, 这些位置作为受主中心, 使材料具有类似 p 型半绝缘体特性, 因此随着 m 的增加, 材料的电阻率逐渐增大。

(5) 电导率的两向异性: 沿 c -轴方向单晶的直流电导比沿 a -轴方向小约一个数量级, 这是由于铋氧层对氧离子导电的阻挡作用造成的。

(6) 晶体生长的各向异性: 与沿 a -、 b -轴方向相比, 沿 c 轴方向, 晶体的生长率相当小。从铋层化合物的结构可知, 沿 a -、 b -轴方向生长所需要的晶粒可同时得到, 而沿 c -轴方向生长要复杂的多, 沿 c -轴方向需要交互生长类钙钛矿层 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 和类萤石结构 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层。

1.2 铋层类钙钛矿结构铁电薄膜的改性研究

1.2.1 取向控制改性

根据上述 1.1.2 介绍的铁电单晶的特性, 我们知道对于铋层类钙钛矿结构铁电材料而言, 当 m 为偶数时, 自发极化沿 a 轴方向, 沿 b 轴和 c 轴方向的自发极化强度为零; 当 m 为奇数时自发极化强度方向位于 a - c 平面, 但其沿 c 轴方向的分量很小。因此有许多研究者通过控制取向来提高铋层类钙钛矿结构铁电材料的电学性能。

1999 年, Hu 等人通过层层晶化快速退火工艺制备了 SBT 薄膜, 发现薄膜的(100)取向晶粒明显加强^[15]; 2001 年, Iijima 采用相同工艺制备了 SBT 薄膜, 发现随着层数的增加, a 轴取向晶粒的生长得到加强, 而且随着每层厚度的减小, a 轴取向晶

粒增强的效果更加明显^[16]，同时作者初步解释了单层厚度对取向控制的影响，但是其解释值得商榷。2004年，Chen等人采用相同工艺制备了Bi_{4-x}Nd_xTi₃O₁₂薄膜，得出了类似的结论^[17]。2006年，Hu等人又利用相同的方法制备出了 α 向择优的Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂薄膜并且针对单层膜厚度对薄膜取向的影响给出了具体的数据和测试结果^[18]。可以发现，对两层和三层的铋系类钙钛矿材料来说，通过层层退火的工艺条件均能得到 α 向择优的薄膜，因此我们认为在层层退火的工艺条件下，这是一个本征的现象。即采用层层退火的工艺条件，也可以在四层的铋系类钙钛矿材料中得到 α 向择优的薄膜。本文把这种现象主要归因于结构的各向异性和热处理条件的影响，在以后的章节中针对这个现象将进行详细的讨论。

1.2.2 Bi 过量改性^[1]

对于铋层钙钛矿结构铁电材料而言，由于铋和氧化铋有相当低的熔点和沸点，高温烧结或退火会导致铋的挥发，产生阳离子空位，并伴随着焦绿石结构(Sr, Bi₂)Ti₂O₇相的生成，严重影响铋层钙钛矿的合成，使材料失去铁电性。Bi的挥发除形成焦绿石相以外，还可导致层错的形成。铋层钙钛矿结构铁电材料的通式是(Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻，沿c-轴方向，在两个(Bi₂O₂)²⁺层之间是一(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻钙钛矿层。以SrBi₂Ta₂O₇为例，如果在SrBi₂Ti₂O₇中形成三层钙钛矿层的层错，那么钙钛矿层变成了(Sr₂Ta₃O₁₀)¹⁻，这时电荷平衡会被破坏。这可以通过在两个晶胞内形成一个Sr²⁺空位而得到补偿。如果形成四层钙钛矿层，将会有更多的Sr²⁺空位形成以补偿多余的电荷，所以会有更多的空位浓度。可见在层错区域有大量的Sr²⁺空位形成，这可能导致钙钛矿层的严重畸变，从而导致铁电性的变化。研究表明，过量的Bi对层错的形成有抑制作用^[19]。在降低样品中的Sr含量后，(Bi₂O₂)²⁺层中Bi可以被层错界面上钙钛矿层的Sr位和(Bi₂O₂)²⁺层共享，这可以降低空位浓度，对提高样品的铁电性有好处。在样品合成时取Bi过量，Sr不足将会降低层错的密度和带电空位的浓度，从而，改善了样品的铁电性。因此在制备这类材料时，Bi₂O₃必须过量，以补偿Bi的挥发，保证晶粒生长。

1.2.2 掺杂改性

自 1995 年, de Araujo^[20]等人在 *nature* 上报道的 SBT 铁电薄膜优良的抗疲劳特性以来, 人们开始广泛研究铋层类钙钛矿结构铁电薄膜。为实现 FRAM 的实用化, 铁电薄膜应满足如下标准: 与现有的 DRAM 兼容, 较大的剩余极化强度和优良的抗疲劳特性。SBT 材料具有优良的抗疲劳特性, 但其剩余极化强度较低, 沉积温度较高。BT 具有较大的剩余极化强度和较低的合成温度, 但其抗疲劳特性较差。1999 年 3 月, Park 等人报道了通过 XPS 对 SBT 和 BT 薄膜中元素的键合状态的研究结果: 对于 SBT, SrTa₂O₇ 钙钛矿层中氧离子比 Bi₂O₂ 层稳定, 而 BT 中氧空位能同时在 Bi₂O₂ 层和钛氧八面体中产生。作者认为, BT 薄膜抗疲劳性差的原因与钛氧八面体中氧离子的稳定性有关^[21], 于是用 La 取代类钙钛矿层中的部分 Bi, 制备了 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 铁电薄膜。除了优良的、可与 SBT 相媲美的抗疲劳特性外, Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 可在 650 °C 左右沉积, 并且其剩余极化强度也较大^[22,23]。随后人们开始广泛研究掺杂铋层钙钛矿结构铁电材料的特性。对于铋层类钙钛矿结构铁电材料, 特别是 BT 的掺杂改性, 主要有 A 位掺杂、B 位掺杂, 以及 A、B 位同时掺杂。

A 位掺杂主要通过稀土元素, 特别是 La 的掺杂来提高铋层类钙钛矿结构铁电材料的特性。目前的研究中 La 的加入主要用来取代 A 位的 Bi 离子。而 Noguchi 等人通过在 A 位高价掺杂的方式, 不仅得到了好的抗疲劳性能, 矫顽场也有了明显的降低^[24,25]。这主要是因为高价离子的加入, 产生了阳离子空位, 在一定程度上抑制了氧空位的产生, 从而促进了薄膜的极化反转。

S. T. Zhang 等人研究了 B 位被 Zr 离子取代的 BT 薄膜的特性^[26], 实验发现, Bi₄Ti_{2.8}Zr_{0.2}O₁₂ 的剩余极化强度大于 BT 的剩余极化强度。这可能是由于 Zr²⁺ 的取代导致大的结构畸变的原因。但是由于 Zr 取代不能降低 Bi³⁺ 的挥发性, 因此与 BT 相比, 抗疲劳特性并无明显提高。A、B 位同时掺杂的主要目的是通过 A 位 Bi³⁺ 被取代提高抗疲劳性能, 同时适当降低居里温度, 而通过 B 位离子的取代来提高剩余极化。

1.3 本论文研究的目的、意义及主要内容

在铋层类钙钛矿结构铁电薄膜中，SBT 材料具有优良的抗疲劳特性，但其剩余极化强度较低，沉积温度较高；BT 具有较大的剩余极化强度和较低的合成温度，但其抗疲劳特性较差。SBTi 和 CaBi₄Ti₄O₁₅(CBTi)都属于四层铋系钙钛矿结构，具有高度的各向异性和高的居里温度，是目前国际铁电领域的研究热点之一。与所有的铋系材料一样，如何控制取向和降低矫顽场是四层铋系钙钛矿结构铁电薄膜在各种器件应用中亟待需要解决的两个问题。通过查阅各种文献，我们还未发现关于在硅衬底上制备(100)-择优 SBTi 薄膜以及通过 A 位高价掺杂的方式来降低 CBTi 的矫顽场的报道。本文针对四层铋系材料的这两个问题，做了如下的研究工作：我们利用溶胶凝胶的方法通过优化工艺条件在硅衬底上的成功地制备了 (100) 择优取向的 SBTi 铁电薄膜，并对其电学性能进行了测试。同时在铂金衬底上制备了 CBTi 铁电薄膜，通过 A 位掺杂的方法，将矫顽场降低了大约 27.5%，同时剩余极化有了不同程度的提高。我们的工作为将来各种铋系钙钛矿结构铁电薄膜的取向控制和矫顽场的降低打下了坚实的基础。

1.4 本课题的研究工作

结合课题的特点和未来发展方向，本课题开展了以下工作：

- (1) 热处理温度对薄膜结晶行为的影响的研究。
- (2) Bi 过量对薄膜物相和晶相的影响。
- (3) SBTi 薄膜的非破坏性读出方面的研究。
- (4) CBTi 薄膜的掺杂改性研究。

第二章 实验方案设计与研究方法

2.1 原料

论文主要研究四层铋系钙钛矿结构材料的制备工艺及其性能，实验所用化学试剂如表 2.1 所示。

表 2.1 实验所用试剂

名称	分子式	分子量	纯度	产地
钛酸四丁酯	$C_{16}H_{36}O_4 Ti$	340.36	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铋	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.07	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236.15	分析纯	天津博迪化学试剂有限公司
乙酰丙酮	$C_5H_8O_2$	100.12	分析纯	北京益利化学品有限公司
聚乙二醇	$OH(CH_2CH_2O)_nH$	1500	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
乙酸	CH_3COOH	60.05	分析纯	国药集团(上海)化学试剂公司
乙二醇	$HOCH_2CH_2OH$	62.07	分析纯	天津市光成试剂有限公司
硝酸镧	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433.02	分析纯	北京新华化学试剂厂
无水乙醇	CH_3CH_2OH	46.07	分析纯	济南试剂总厂
硝酸锶	$Sr(NO_3)_2$	211.63	分析纯	天津广成化学试剂有限公司

2.2 薄膜的制备

2.2.1 稳定 $SrBi_4Ti_4O_{15}$ 前驱液的制备^[27-29]

采用溶胶凝胶(Sol-Gel)工艺制备薄膜时首先需要配制稳定的前驱液。实验用硝酸锶(钙)、硝酸铋和钛酸四丁酯为原料，乙二醇为溶剂，乙酰丙酮为钛酸四丁酯的螯合剂。配制前驱液时，为弥补高温晶化过程中铋的挥发，硝酸铋适当过量。

(1) 配制锶(钙)铋溶液：称量一定量的硝酸锶(钙)和硝酸铋，将其溶于适量的乙二醇中，形成所需浓度溶液。加热搅拌直至溶解。

(2) 螯合物的配制：将一定量的钛酸四丁酯加入到乙酰丙酮(体积比例：1:1)中搅拌 3 小时。

(3) 在不断搅拌下，将锶(钙)铋溶液缓慢倒入螯合物中，并用乙二醇冲洗烧杯，将冲洗液也倒入螯合物中。然后将混合溶液搅拌数小时。最后得到一定浓度、

澄清透明呈橘黄色的溶液。

(4) 将溶液静置十几小时，然后开始制膜。

2.2.2 溶胶凝胶法制膜

2.2.2.1 铁电薄膜的制备方法

本文中我们采用 Sol-Gel 制备 SBTi 和 CBTi 铁电薄膜。具体的制备方法是将金属有机物或无机物按一定比例溶解于有机溶剂中形成前驱体溶液，经过水解、缩聚反应形成具有一定黏度的溶胶，然后用旋覆、浸渍提拉、或喷涂等方法把溶液涂敷在衬底上得到湿膜，在常温或加热条件下使有机溶剂挥发形成凝胶膜，再在 400℃ 左右使聚合物分解形成无机非晶膜，最后在高温下退火使非晶膜转化为晶态膜。

Sol-Gel^[30-34]方法已经被成功地应用于氧化物薄膜的制备中。其优点有以下几方面：

(1) 薄膜组分纯度高。因为多数原材料本身的纯度就很高，并且溶剂在处理过程中易被除去。

(2) 薄膜均匀性好。由于溶胶凝胶过程是在溶液中进行的，因而起始组分的均匀度可达到分子级水平。

(3) 化学计量比及掺杂易控制，便于制备复杂组分铁电陶瓷薄膜。

(4) 溶胶凝胶过程温度低，这对于制备那些含有易挥发性组分或在高温下已发生相分离的多元体系来说非常重要。

(5) 容易在大面积衬底上制备结构、组分、形态和厚度分布均匀的铁电薄膜。

2.2.2.2 制备铁电薄膜的工艺流程

图 2.1 为本实验中采用 Sol-Gel 工艺制备 SBTi 和 CBTi 铁电薄膜的工艺流程示意图。其主要步骤如下：

(1) 基片清洗：将硅片分别放入丙酮，酒精和去离子水中用超声波清洗器清洗十分钟左右。

(2) 预热：先将基片在 600℃ 左右的快速退火炉中预烧 30-120s。

(3) 涂胶：使用匀胶机进行涂膜，用已制备好的前驱体溶液，采用旋转涂膜法，

将溶液均匀的涂在洁净的硅衬底上。

(4) 烘干： 将已涂膜的样品放到热板上烘干，湿膜完全转为凝胶膜。

(5) 结晶： 采用三段退火工艺和逐层退火方式进行热处理。使其由非晶态转化为晶态。

(6) 终退： 完全晶化后对薄膜进行长时间退火，使晶粒充分长大。

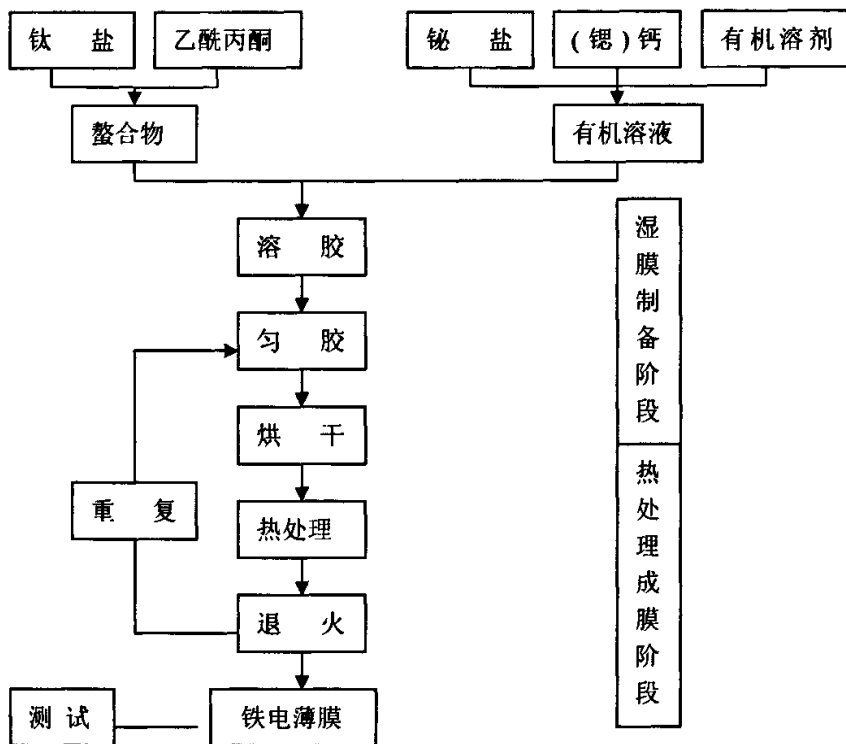


图 2.1 铁电薄膜的制备工艺流程

2.3 性能测试与分析

2.3.1 性能测试

采用 HP4294A 型低频阻抗分析仪测试材料的介电性能，德国 RT-66 铁电参数测试仪测试材料的铁电性能。

2.3.2 分析方法

材料的结构分析主要采用以下方法:

1)、X 射线衍射分析 (XRD)

X 射线衍射仪, 由单色 X 射线源、样品台、测角仪、探测器和 X 射线强度测量系统所组成。Cu 靶 X 射线发生器发出的单色 X 射线通过入射 soller 狭缝, 发散狭缝照射样品台, X 射线经试样晶体产生衍射, 衍射线经出射狭缝, 散射 soller 狭缝, 接受狭缝被探测器检测。X 射线管发射的 X 射线照射晶体物质后产生吸收、散射、衍射 X 荧光、俄歇电子和 X 电子。晶体中原子散射的电磁波互相干涉和互相叠加而产生衍射图谱。只有当光程差 λ 为波长的整数倍时, 相邻晶面的“反射”波才能干涉加强形成衍射线, 所以其产生衍射的条件是:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

其中的 n 为整数, 这就是著名的布拉格公式, 是 X 射线晶体学中最基本的公式。本论文中我们采用的 XRD 测试仪为德国 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 用 Cu K α 辐射, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, 电压 40kV, 电流 150mA, 测定晶相组成和晶面取向。

2) 原子力显微镜

原子力显微镜, 简称 AFM, 是利用原子、分子间的相互作用力 (主要范德瓦尔斯力, 价键力, 表面张力, 万有引力, 以及静电力和磁力等) 来观察物体表面微观形貌的新型实验技术。AFM 的原理是利用纳米级的探针固定在可灵敏操控的微米级尺度的弹性悬臂上, 当针尖很靠近样品时, 其顶端的原子与样品表面原子间的作用力会使悬臂弯曲, 偏离原来的位置。根据扫描样品时探针偏离量或其它反馈量重建三维图像, 就能间接获得样品表面的形貌图。

原子力显微镜的高分辨能力远远超过扫描电子显微镜 (Scanning Electronic Microscope, SEM), 具有非破坏性, 其应用范围也特别广泛, 可用于表面观察、尺寸测定、表面粗糙测定、颗粒度解析、突起与凹坑的统计处理、成膜条件评价、保护层的尺寸台阶测定、层间绝缘膜的平整度评价、VCD 涂层评价、定向薄膜的摩擦处理过程的评价、缺陷分析等。在本论文中我们主要利用原子力显微镜来研究薄膜的表面形貌及晶粒的大小。

另外我们还利用德国 STA409EP 型差热-热重分析仪, 对相应粉末进行了差热-热重分析, 以确定薄膜的烧结工艺条件。

第三章 p -Si(100) 基片上 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电薄膜 的取向控制和性能研究

本章通过溶胶凝胶工艺, 在 p -Si(100)基片上制备了 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜, 主要研究了: (1) 前驱体溶液的综合热分析; (2) Si 基 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电薄膜的制备工艺及性能研究。

3.1 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的热处理工艺的确定

3.1.1 热处理工艺简介

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi)薄膜的制备过程中一般会形成两种晶相: SBTi 相和 $(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相, 其中 SBTi 相具有铁电性能, 而 $(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相对铁电性能有很大的危害。在薄膜的制备过程中, $(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 一般在 450-600℃左右形成, 通过高温退火在一定程度上可使焦绿石相转变为铋层类钙钛矿相。提高退火温度和延长保温时间都可以促进铋层类钙钛矿相的形成, 一般来说, 提高退火温度比延长保温实际效果更好, 但温度过高, 会导致 F-S 界面的互扩散和互反应, 对器件的性能产生很坏的影响, 同时焦绿石相一旦形成, 即使在高温下也很难将其全部转化为钙钛矿相, 因为当退火温度升高时, 伴随着 $(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相向 SBTi 相转变的同时, 由于铋的挥发, SBTi 将转化为 $(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。可见选择合适的退火工艺是制备铋层类钙钛矿结构铁电薄膜的关键。

$(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的出现与金属有机源地选取、溶剂的使用、前体溶液的配制、湿膜的热分解、退火条件及衬底的种类有关。本节主要研究湿膜的热分解和退火工艺对薄膜晶体结构的影响, 采用层层退火的热处理工艺。

3.1.2 凝胶的差热-热失重分析

图 3.1 为与涂膜原料成分相同的 SBTi 干凝胶的(铋过量 5%)DTA 和 TG 曲线。

如图所示, 大约 150℃左右有一个很强的吸热峰, 主要是由于有机溶剂的挥发和 NO^3 的分解;在 300℃左右存在一小的放热峰, 主要是有机物燃烧, 形成无定形态

的 SBTi 薄膜；在 580℃ 左右存在放热峰，主要是无定型 SBTi 的结晶。在接近 620℃ 时有一个大的吸热峰，而并未发现存在热失重，因此我们认为这是由于晶型转变引起的。在 TG 曲线中，从室温到 280℃，样品有较大的热失重，而后失重逐渐减缓。因此，我们选择 350-450℃ 间的温度为烘干处理温度，这个温度段在保证有机物充分燃烧的同时，可以避免有机物的碳化。选择的结晶温度应该大于 580℃。

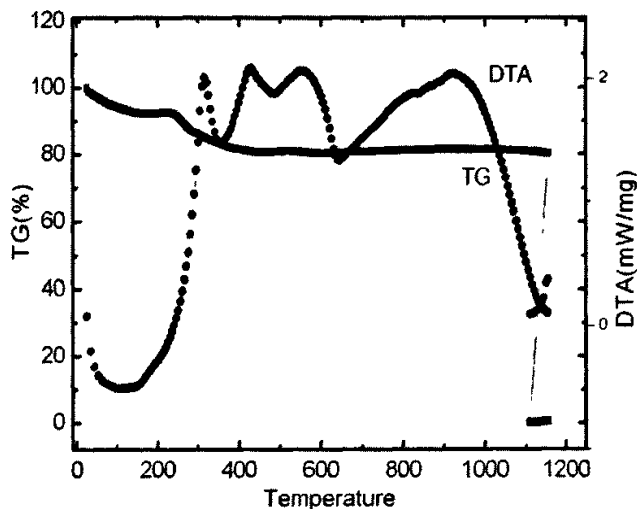


图 3.1 SrBi₄Ti₄O₁₅ 先驱体溶液的 DTA-TG 曲线图

3.2 *p* 型 Si 基片上 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的制备

首先采用层层退火工艺在 *p* 型 Si 基片上制备 SBTi 薄膜。制备工艺条件：溶胶浓度 0.1M，重复 8 次使其达到一定的厚度^[15]，然后放入快速退火炉中进行退火。研究不同的条件对薄膜晶相组成和表面形貌的影响。

3.2.1 不同铋过量对 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的晶体结构的影响

铋含量直接影响薄膜的晶相组成和结晶行为。因此我们选择铋过量分别为：0%，5%，10%和 15%，从而可以观察不同的铋过量对结晶程度和取向的影响。如图 3.2 是按照这个条件所测得的 XRD 图。可以看出在相同的条件下，不同的铋过量对薄膜的结晶性有很大的影响。对于 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜来说，当过量 5%时，薄膜的结晶

性最好而且几乎没有杂峰出现。当铋含量不过量时，膜很难晶化，同时有大量的杂峰存在，我们认为这主要是由于退火过程中铋的挥发造成的。当铋含量不足时，容易形成焦绿石相，影响薄膜的铁电性能。而当铋的过量大于 5%时，膜的晶化程度相对好一些，但仍然没有完全晶化，同时也存在一些杂峰。这说明铋过量不仅弥补了铋在高温过程中的挥发，而且过量的铋成分与钛结合，形成了 $(\text{Sr,Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相。因此，在今后的实验中，我们选择铋过量 5%。

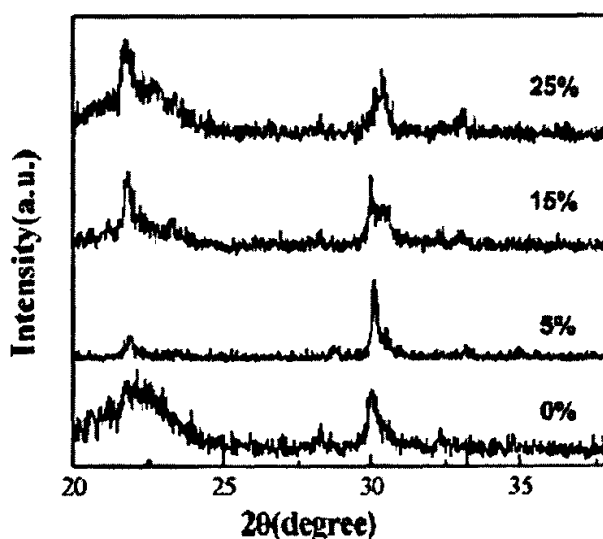


图 3.2 不同铋过量的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的 XRD 谱

3.2.2 厚度和热分解时间的影响

关于厚度（通过调整转速来控制单层厚度）和热分解时间对薄膜的影响进行了如下的研究。如表 3.1 所示。

由图 3.3 可以看出，厚度和热分解时间也会影响薄膜的结晶行为。我们发现 a、d 的晶化较好，而 b、c 的晶化并不完整。其中 c 的晶粒生长最小，而且在有些区域里还没有清晰的晶界形成。而条件 d 中的晶粒虽然生长完整，但颗粒不均匀。我们可以观察到 a 图显示的大部分为圆球形，即大部分为 a 轴取向，这符合层状钙钛矿结构的应用需求。大家知道铋系层状钙钛矿材料的结构呈现各向异性，从而导致了铁电性能的不同。因此，无论从均匀性、结晶完整性还是取向性等方面考虑，a 条

件是一个不错的选择。以下的实验中我们采用 a 条件中的厚度和热分解时间。

表 3.1 不同转速和不同热分解时间正交表

时间 \ 转速	3000r/min	6000r/min
	600s	a
900s	c	d

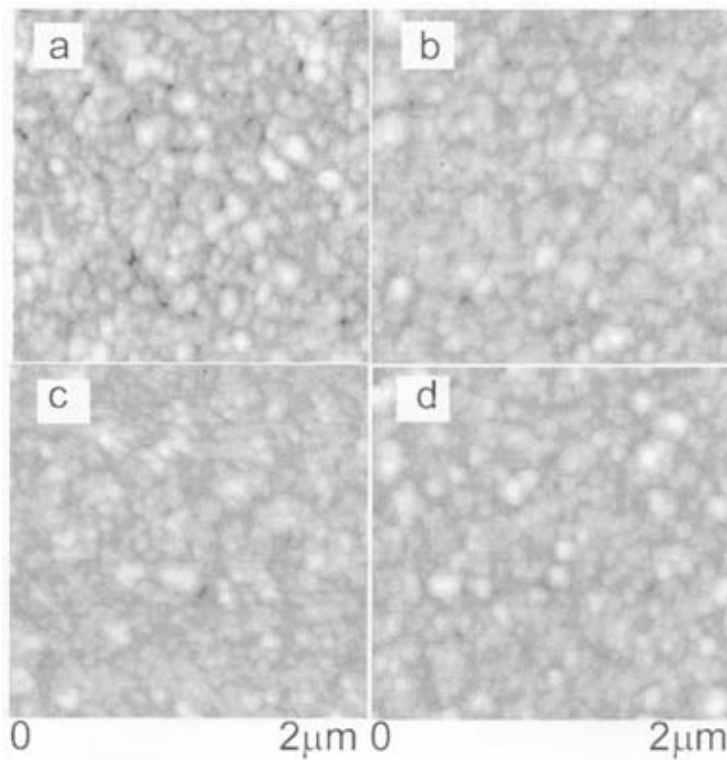


图 3.3 不同厚度和热分解时间(详见上表 3.1)的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的 AFM 形貌图

3.2.3 退火温度对晶体结构的影响

退火温度直接影响薄膜的结晶行为。通过对铋过量、厚度和热分解时间等工艺条件的摸索，我们选择了其中的最佳条件，在以上条件的基础上研究了退火温度的变化对薄膜结晶行为的影响（其中粉末衍射作为对比），如图 3.4 所示。经不同的温

度 (650-750℃) 处理的薄膜, 其结晶行为也不同。但是我们可以看到, 在 650℃ 退火处理后, 薄膜中就已经不存在焦绿石相, 其晶相全部为钙钛矿相。随着退火温度的升高, 衍射峰越来越尖锐, 强度也越来越大, 说明温度的升高有利于薄膜的晶化。我们将在以下部分的原子力显微分析中更清楚地看到这种变化。在 650℃ 和 700℃ 下处理的薄膜, 很明显为随机取向; 但是 750℃ 下处理的薄膜为 (100) 择优取向。

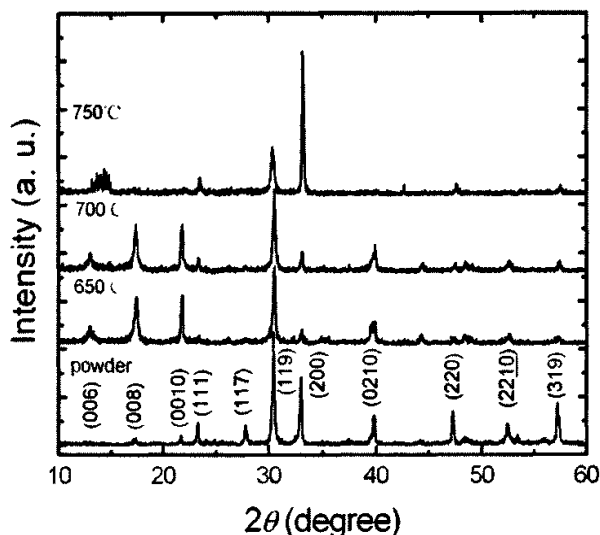


图 3.4 不同退火温度下制备的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的 XRD 谱

表 3.2 不同退火温度下 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的不同取向的体积分数

退火温度	$\alpha_{(100)}$	$\alpha_{(119)}$	$\alpha_{(001)}$	α_{other}	$\alpha_{(100)}/\alpha_{(119)}$
650 °C	2.4%	9.5%	85.3%	2.8%	0.25
700 °C	3.5%	9.9%	79.2%	7.4%	0.36
750 °C	60.0%	11.7%	12.2%	16.1%	5.13

这与资料报道的情况有所不同。一般来说, 温度的提高有利于 c -轴取向晶粒的生长, 这是由于: (1) SBTi 薄膜的晶格常数为 $a=0.5428\text{nm}$, $b=0.5438\text{nm}$, $c=4.094\text{nm}$, 而单晶硅的晶格常数为 $a=0.5430\text{nm}$, 因此 c -轴取向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜与单晶硅的晶格匹配良好。正是由于 c -轴取向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜与 Si 衬底微小的晶格失配度促进了该取向晶粒的生长。(2) 对 Sol-Gel 工艺而言, 首先得到的是溶胶的湿膜, 经退火后非晶膜才结晶形成 SBTi 铁电薄膜。在这一过程中, 当退火温度较低时, 晶粒会沿各种取向进行生长, 而沿 c -轴取向的生长并不会取得明显的优势。当退火温度较高时, 组成薄膜的晶粒将较大, 而对于铋层类钙钛矿结构铁电材料, 随着晶粒的

长大，由于晶体生长的各向异性，材料的 c 向度将增加。即在晶体生长的过程中，部分其他取向生长的晶粒将被 c -轴取向晶粒所吞并，使晶粒延续了 Si 的晶格结构向外生长，导致 c -轴取向得到增强。可见较高的退火温度有助于高度 c -轴择优取向纯铋层类钙钛矿相 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的生长，有利于改善铁电薄膜与硅衬底之间的界面状态，这对于将薄膜应用于硅基铁电存储器件十分有利。

而本章中我们制备的薄膜是在高温下获得的 (100) 择优样品。在 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 和 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ (BNT0.85) 薄膜中 (100) 择优样品也被成功的制备^[15,18]。因此 SBTi 的生长模式与 SBT 和 BNT0.85 应该是相似的，即 a -轴择优取向晶粒的形成是铋系层状结构材料的一种本征现象。大家都知道铋系层状结构晶体沿 a -、 b -轴的生长速度比沿 c -轴的要快得多。因此沿垂直于基片方向，(100) 取向的薄膜的生长应该比其他取向的薄膜快得多。所以，当采用层层退火的工艺条件时，(100) 取向的晶粒将会逐步覆盖非 a -轴取向的晶粒。由此我们可以把 a -轴择优取向薄膜的出现归因于晶粒生长速度的各向异性和层层退火的工艺条件。虽然在 650℃ 和 700℃ 下处理的薄膜也采用相同的过程条件，但是由于 a -轴取向晶粒的生长需要高的激活能，因此这个温度不足以支持 a -轴取向的晶粒的生长。从以上的论述可以看出，不同取向的晶体的生长可以通过控制工艺条件来控制。

3.2.4 不同醋酸加入量对薄膜晶体结构的影响

图 3.5 所表示的是在 750℃ 的退火条件下不同醋酸加入量的 SBTi 的 x-射线衍射图，其中(a)为 SBTi 的粉末衍射，(b)为未加醋酸的薄膜、(c)的醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 10，(d) 的醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 5。我们可以发现随着醋酸加入量的增多，衍射峰的强度逐渐增大，这说明酸的加入有利于晶粒的生长。同时，在这个条件下的薄膜都出现了择优现象。图 3.6 表示的就是薄膜的择优度关系。可以看出当不加入酸时其择优度最高，酸的加入量越多择优度越低。我们认为酸的加入在打破原有有机物大分子链促进晶粒生长的同时也会降低其结晶温度，因此当温度过高即超过 a -轴取向晶粒的成核温度时，非 a -轴取向晶粒的生长将会越来越明显。

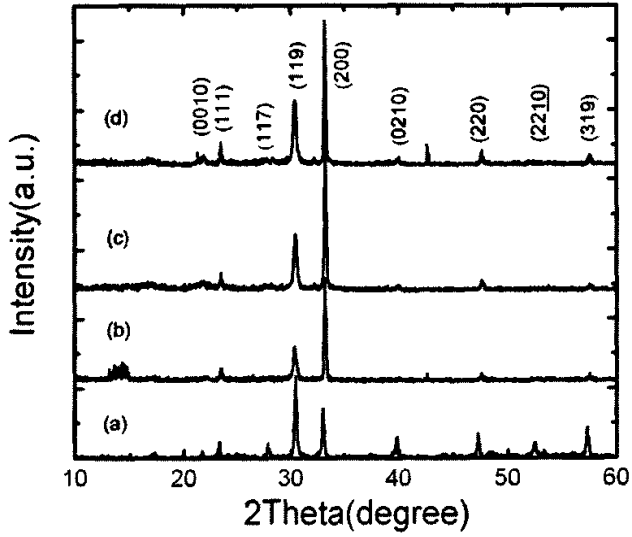


图 3.5 不同醋酸加入量的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 XRD 谱 ((a): 粉末; (b): 未加醋酸; (c): 醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 10, (d): 醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 5)

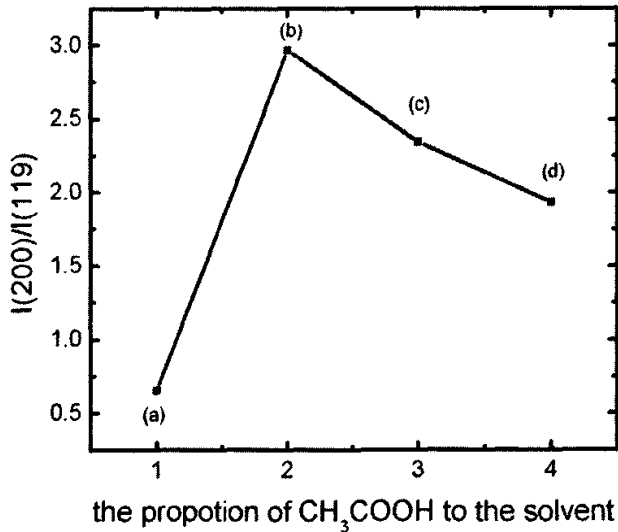


图 3.6 不同醋酸加入量的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的择优度关系图 ((a): 粉末; (b): 未加醋酸; (c): 醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 10; (d): 醋酸加入量与溶剂的比值为 1: 5)

3.2.5 小结

根据以上对薄膜结晶行为的研究分析可以总结如下:

(1) 薄膜的结晶温度要大于 580°C, 但不能超过 850°C (铋的熔点大约为 850°C), 否则铋将会挥发。

(2) 铋过量 5% 更有利于薄膜的结晶而且不会产生焦绿石相。

(3) 退火温度为 750°C 有利于晶化, 同时热分解时间不能超过 10min, 转速以 3000r/min 为宜。

(4) 加入酸有利于晶体的生长, 但是随着酸加入量的增多, (100) 的择优度相对变弱。

因此, 我们认为在 *p* 型 Si 基片上制备 SBTi 薄膜时, 以上工艺条件有利于得到性能良好的薄膜。

3.3 *p* 型 Si 基片上 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的性能表征

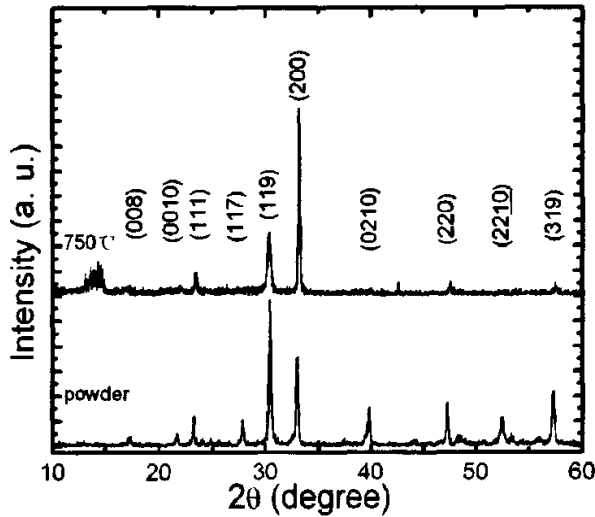


图 3.7 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的粉末衍射和 (100) 择优取向薄膜的 XRD 谱

通过对各种工艺条件的摸索，我们制备了一个择优取向相对较好的样品。如图 3.7 即为该样品的 XRD 图谱。从图中我们可以观察到，该样品的 *c*-轴取向几乎被全部抑制，而 (100) 取向大约为 (119) 取向的 3 倍。而且薄膜的结晶性较好，没有杂峰出现。以下我们将针对该样品的表面形貌和电学性能进行研究、分析。

3.3.1 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的表面形貌分析

如图 3.8 是在不同的退火温度下得到的 SBTi 薄膜的表面形貌图。

从图片中可以观察到：在不同的退火温度下，薄膜中几乎没有缺陷和破损现象。随着温度的升高，晶粒尺寸逐渐变大，同时晶界也越来越清晰。说明随着温度的升高，晶体的生长逐渐完整。尤其值得注意的是晶粒的形状发生了很大的变化。在(a)和(b)中大部分是以片状和条状出现，而在(c)中却是以圆润的小球出现，根据资料显示，这类小球应该是 (100) 取向的晶粒^[35,36]。这与 XRD 的测试结果相一致。由此我们可以推断出这个工艺条件下制备的薄膜无论从结构还是从形貌都值得参考。

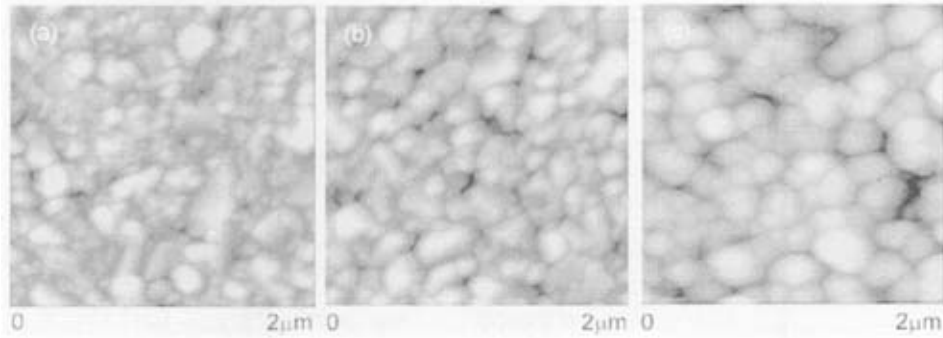


图 3.8 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的表面形貌图 [退火温度: 650°C(a), 700°C(b), 750°C(c)]

3.3.2 电学性能测试

3.3.2.1 I - V 测试

铁电薄膜的许多应用都与其绝缘性有关。 I - V 特性测试所用仪器为 Keithley 6517A 高阻计。图 3.9 为漏电流 (I) 随外加电压 (V) 的变化规律。其中金点面积为 $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 。图中曲线可以明显地分为两个部分, 当电压从 0V 到 2.5V 时, 几乎没有漏电现象, 以线性形式存在, 这时符合欧姆定律。而在 2.5V 和 5.7V 之间, 漏电流有一定程度的增加, 同时这部分是以非线性的形式存在的, 这时符合平方定律。可以看出漏电流变化并不大, 其数量级保持在 $5 \times 10^{-8} \text{ A}$ 。当电压增大到 5.7V 之后, 漏电流增加较快。我们把以上现象归因于空间电荷对电流的限制作用 (SCLC)^[37], 随外加电压的增大, 电子从电极注入到薄膜中去, 当电压达到 5.7V 时, 非常强的注入将会发生, 此时将会引起电流的急剧增加。当电压达到 7V 时, 漏电流为 $5 \times 10^{-8} \text{ A}$, 漏电流仍然较小。当电压小于 8V 时, $I < 5 \times 10^{-8} \text{ A}$, 这个区域的最小电阻率 ρ 为

$$\rho = (U \times S) / (I \times d) = (7 \times 8 \times 10^{-4}) / (4.5 \times 10^{-8} \times 500 \times 10^{-7}) = 2.49 \times 10^9$$

式中 U 为加在 MFSM 结构上的电压; S 为顶电极的金点面积; d 为薄膜的厚度。

可见在 0-8V 的范围内, 薄膜具有较好的绝缘性。这进一步说明了薄膜的缺陷较少且晶化良好, 与图 3.8 的测试结果相一致。

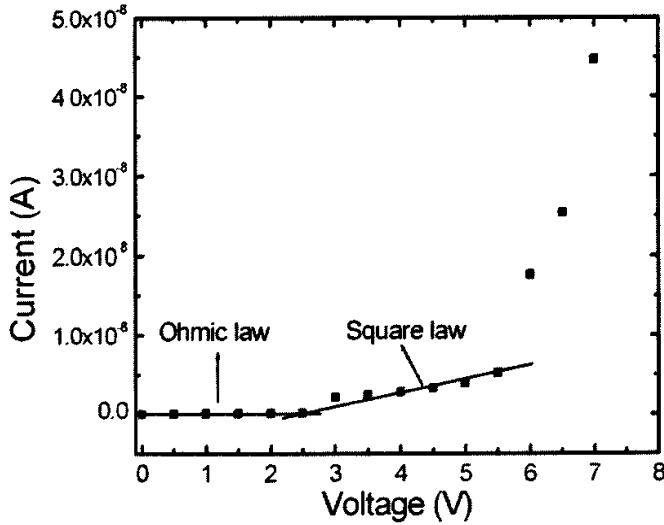


图 3.9 (100)择优的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的 I - V 特性曲线

3.3.2.2 C-V 测试^[38-41]

铁电场效应是利用与半导体基底直接接触的铁电体的自发极化来调制半导体衬底表面势的一种效应，利用这种效应可以制作铁电场效应晶体管（Ferroelectric Field Effect Transistor, FFET）。铁电场效应晶体管以铁电薄膜取代常规场效应晶体管中的栅极绝缘层^[41-47]。应用一脉冲电压使栅极铁电体沿某一方向极化，从而调制源-漏电极的导通状态来区别逻辑态“0”和“1”，以达到存储信息的目的。在铁电薄膜的沉积过程中，应尽可能地避免产生铁电薄膜一半导体基底（Ferroelectric-Semiconductor, F-S）界面的互反应和互扩散，因此，FFET 的制作工艺要求非常严格，它与现行大规模集成电路生产工艺是兼容的。金属/铁电薄膜/半导体（MFS）的结构是 FFET 的基本结构。

铁电材料的存储模式可以分为两种类型：一种是注入型存储^[49]，另一种是极化型存储^[50]。在注入型存储模式中，由于铁电薄膜中存在缺陷，电荷会直接从半导体表面注入到铁电薄膜的缺陷中，这种存储是靠注入电荷来实现的，必须依靠外加电源来维持，并且电荷的注入是不可控制的，所以电荷注入型是无法永久存储的，并不是真正意义上的铁电存储。在极化型存储模式中，信息存储是通过铁电极化调制半导体表面状态来实现的，通过栅极极化状态（ $\pm P_r$ ）变化实现对源-漏极电流的调制，使它明显增大或减小。当给栅极施加写脉冲，铁电薄膜被永久极化，源-漏极导

通为“1”态,若再施加一反向脉冲,沟道关闭为“0”态。根据源-漏电极的相对大小即可读出所存储的信息(“1”或“0”),而无需使栅极的极化状态反转,因此铁电场效应晶体管存储器具有非破坏性读出(Non-Destructive Read Out, NDRO)的特性,是一种比较理想的存储方式。由于铁电极化具有一定的保持性,所存储的信息即使在断电的情况下,仍然能够保持。这一点正是非挥发性存储器所期望的储存模式。

本文利用 HP4294A 型低频阻抗分析仪对这个样品的 $C-V$ 特性进行了测试。其中电极面积为 $8 \times 10^{-4} \text{cm}^2$, 铁电薄膜的厚度为 500nm。测试系统的参数如下:测试频率 1kHz, 递变顺序从 -10V 增至 +10V, 再从 +10V 降至 -10V。

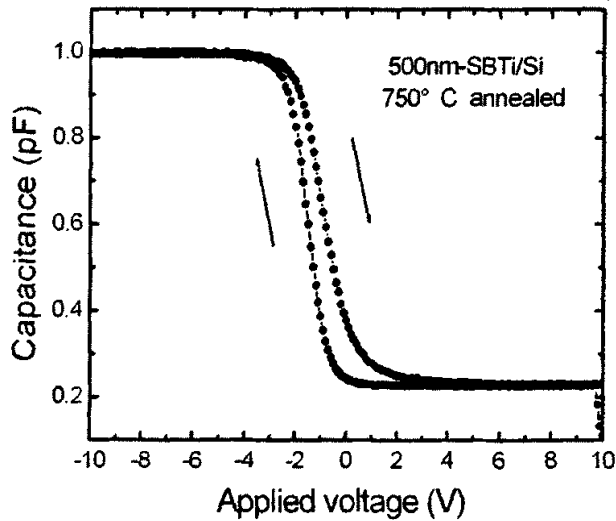


图 3.10 (100)择优的 SrBi₄Ti₄O₁₅/p-Si 薄膜的 $C-V$ 特性曲线

图 3.10 为 SBTi/p-Si 薄膜的 $C-V$ 特性曲线。从图中可以看出 $C-V$ 特性曲线的回线方向为顺时针方向。这表明我们采用 Sol-Gel 工艺制备的 SBTi/p-Si 薄膜的记忆特性为极化型存储, 铁电薄膜的极化控制了硅的表面势, SBTi 与 Si 的界面互反应和互扩散得到了有效控制。同时我们还可以看出 MFS 结构电容的积累区、耗尽区和反型区。由于铁电薄膜的衬底是 p 型, 所以积累区出现在负向电压下, 电容值达到最大值 C_{max} ; 随着正向电压的增加, 在 F-S 界面处形成了耗尽层; 正向电压进一步增加, 将引起 Si 表面反型层的出现; 进一步增加正向电压时, Si 表面出现强烈反

型层，此时电容值为最小值 C_{min} 。我们可以发现 $C-V$ 窗口的上下宽度并不一致，这主要是因为对于直接淀积在 p -Si 衬底上的铁电薄膜，当外加电压作用在薄膜上以后，会在 SBTi/Si 界面 p -Si 一侧产生空间电荷层。因此有一部分的偏压落在空间电荷层上，从而导致测得的回线形状不对称。记忆窗口的宽度约为 0.7V，这个较小的窗口宽度与我们的预测存在一定的差距。一般来说，记忆窗口等于饱和极化状态下所需要的矫顽电压。而 (100) 晶粒的反转需要大的电压支持，因此大的窗口是可能得到的。我们认为应该将这个小的窗口归因于晶粒分布的不均匀性。可以发现晶粒的尺寸从 50nm 到 200nm 不等。小的晶粒只有在大的应用电压下才能够反转，即小晶粒表现了较大的矫顽场。所以在 10V 的电压范围内，只有一部分晶粒参与反转，而大部分呈现部分反转或者根本就没有反转。也就是说只有部分晶粒对窗口有贡献。由此我们认为可以通过提高晶粒的均匀性来提高记忆窗口的宽度。值得注意的是 $C-V$ 曲线偏向于负电压区，这可以归因于正电荷的注入、离子迁移或是轻微的界面效应^[41]。

薄膜表面的固定正电荷使 $C-V$ 曲线由理想状态（在坐标中心位置）向左移动，固定负电荷使曲线由理想状态向右移动，平带电压由理想情况变为 V_{FB} ，由图 3.10 的 $C-V$ 曲线向左移动可知，SBTi 薄膜的固定电荷是正电荷。图中示出最低电压及所对应的 C_{min} 值和最高电压及所对应的 C_{max} 值。从曲线上可以得出最大电容 C_{max} 处的电压 $V_{0.95} = -4V$ ，薄膜的表面固定电荷密度 N_{fc} 计算如下：

$$V_{FB} = V_{0.95} + 1 \text{ (对 } p \text{ 型硅)} \dots\dots\dots (1)$$

$$N_{fc} = -C_{\alpha}(V_{FB} - \Phi_{MS})/q \dots\dots\dots (2)$$

其中， Φ_{MS} 为金属与半导体的功函数电压， $\Phi_{MS} \approx (1/3)E_g$ （对 p 型半导体），硅的 E_g 为 1.12；

C_{α} 为单位面积的最大电容，此处为 23.6pF；

q 为电子电量，大小为 1.6×10^{-19} 。

通过计算可以得出 $N_{fc} = 6.37 \times 10^{11}$ 我们认为这个值用在场效应晶体管中已经足够。

3.3.2.3 介电性能测试

铁电薄膜的介电常数随频率变化的稳定性及介电损耗因子都是其应用中的重要参数^[51,52], 本节采用 HP4294A 型低频阻抗分析仪测试材料的介电性能。从图 3.11 中可看出, 薄膜的介电常数随频率的增大而减小, 当频率小于 1×10^3 kHz 时, 介电常数变化较小; 当频率大于 1×10^3 kHz 时, 介电常数急剧下降。介电损耗随频率的增大先增大后减小到几乎为 0。我们知道当频率在 10^4 到 10^5 之间时, 偶极子极化对介电常数有贡献。因此我们把这种现象归因于少量 SiO₂ 层的屏蔽引起的极化延迟。在退火的过程中, Si 的表面会不可避免的生成 SiO₂ 层。当屏蔽现象产生时, 偶极子的极化会发生延迟, 即畴的反转跟不上电场的变化, 因此就会产生极化损耗。而在高频区时, 主要是原子和离子的极化, 由屏蔽作用引起的电场几乎不会对损耗产生影响。因此损耗在 10^5 后逐渐降低, 同时介电常数几乎保持不变。

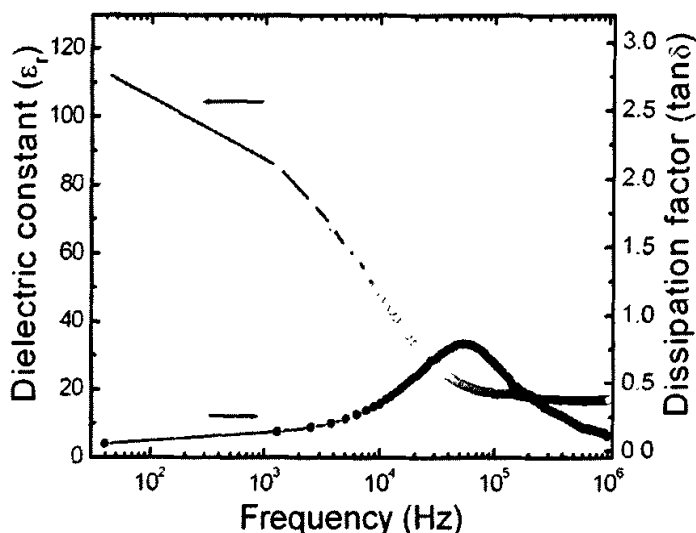


图 3.11 (100)择优的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的介电常数、介电损耗与频率的关系

3.3.3 小结

本节主要解释了(100)择优取向薄膜在Si基片上的表面形貌和电学性能。得出了如下结论:

(1) 薄膜表面平整、光滑,没有裂纹和空洞产生。而且晶粒尺寸均匀,结晶情况良好。

(2) 我们制备的 SBTi/*p*-Si 具有明显的单向导电性。当电压达到 7V 时,漏电流为 5×10^{-8} A,表现的漏电仍然很小。

(3) SBTi/*p*-Si 结构的 *C-V* 特性曲线呈顺时针方向的回滞。说明铁电薄膜的极化控制了 Si 的表面势,信息存储为极化型存储。其记忆窗口在 1 kHz 下约为 0.7 V。

(4) 薄膜的介电性能良好,介电损耗的增大只出现在 10^4 到 10^5 之间。

第四章 CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜的工艺优化和性能测试

本章通过溶胶凝胶工艺, 在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上制备了钙铋钛铁电薄膜, 主要研究: (1) 前驱体溶液的综合热分析; (2) Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上 CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜的制备工艺研究; (3) 掺杂 CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜的物相分析和性能研究。

4.1 引言

本章采用溶胶凝胶工艺制备 CaBi₄Ti₄O₁₅(CBTi)铁电薄膜。我们知道 Ba²⁺的离子半径为 0.135nm, Sr²⁺的离子半径为 0.109nm, Ca²⁺的离子半径为 0.099nm。因此, BaBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜中 TiO₆ 八面体之间的间隙最小, 从而导致其晶格畸变最小, 因而它的剩余极化最小。相应的 CBTi 铁电薄膜中的 TiO₆ 八面体之间的间隙最大, 即晶格畸变最大, 因此具有最大的剩余极化。

在外电场作用下(Bi₂O₂)²⁺层中的 Bi³⁺很难沿外场方向移动, 所以 TiO₆ 八面体将受到来自铋氧层的应变能^[53]。该应变能越低, 氧八面体中的阳离子越容易沿外场方向运动, 样品的矫顽场越小。由于铁电相 CBTi 的晶格畸变最大, 因此 CBTi 中 TiO₆ 八面体受到的应变能大于 BaBi₄Ti₄O₁₅ 和 SBTi 中 TiO₆ 八面体受到的应变能, 因此在相同外加电场下, CBTi 的矫顽场最大。

可以看出, CBTi 铁电薄膜具有大的剩余极化和大的矫顽场。为了获得性能良好的薄膜, 在保证剩余极化不降低的情况下, 本文采用 A-位掺杂的方法来降低矫顽场。

4.2 差热-热失重分析

图 4.1 为与涂膜原料成分相同的 CBTi 干凝胶的(铋过量 5%)DTA 和 TG 曲线。如图所示, 大约 60℃左右有一个很强的吸热峰, 主要是由于有机溶剂的挥发和 NO³⁻的分解;但是, 与直接对先体溶液进行差热和热失重分析结果不同, 在 250℃之前样品的质量变化很小, 这是因为凝胶干燥的过程中, 已经挥发了大量的有机溶剂乙二醇。在 350℃左右存在一个很大的放热峰, 主要是有机物燃烧, 形成无定型态的钙铋钛薄膜; 在 550℃左右存在一个很小的放热峰, 主要是无定型钙铋钛的结晶和晶

型转变。在接近 630℃ 时存在一个小的吸热峰，这主要是由晶型转变引起的。在 TG 曲线中，从 250 到 400℃，样品有较大的热失重，大约为 20%，而后失重逐渐减缓。根据 TG-DTA 曲线，我们选择 400-550℃ 间的温度为烘干处理温度，这个温度段在保证有机物充分燃烧的同时，可以避免有机物的碳化；同时选择的结晶温度应该大于 550℃。

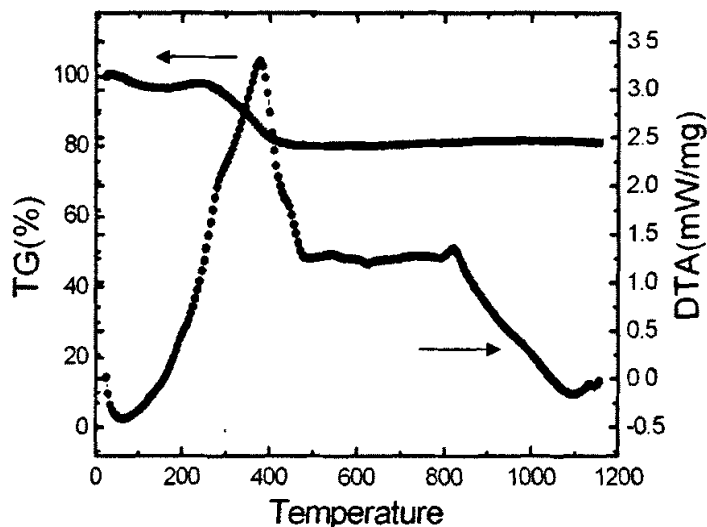


图 4.1 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 先驱体溶液的 DTA-TG 曲线图

4.3 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片上 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的制备

首先采用层层退火工艺在 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片上制备 CBTi 铁电薄膜。制备工艺条件：溶胶浓度 0.1M，重复 8 次使其达到一定的厚度，然后放入快速退火炉中进行退火^[15]。研究不同条件对薄膜晶相组成和表面形貌的影响。

4.3.1 不同铋过量对 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的晶体结构的影响

铋含量直接影响薄膜的晶相组成和结晶行为。因此选择一系列的铋过量：5%，10%，15%，20%，25%。如图 4.2 是按照这个条件所测得的 XRD 图。可以看出在相同的条件下，不同的铋过量对薄膜的结晶性有很大的影响。对于 CBTi 薄膜来说，当过量 15% 时，薄膜的结晶性最好且有很少的杂峰。而对于其他组分，虽然薄膜的

结晶行为良好，但是有相当量的杂峰，我们认为这主要是由于退火过程中铋的挥发造成的。当铋含量不足时，容易形成焦绿石相，影响薄膜的铁电性能。而当铋的含量大于 15% 时，膜的晶化程度相对好一些，但仍然没有完全晶化，同时也存在一些杂峰。这说明铋过量不仅弥补了铋在高温过程中的挥发，而且有大量的铋成分与钛结合，形成了 $(\text{Ca,Bi})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相。值得注意的是当铋过量 15% 时， a 轴取向峰与其他各峰的相对比例较小，即铋过量 15% 更有利于 a 轴取向的生长。因此，在今后的实验中，我们选择铋过量 15%。另外，我们可以发现当铋过量 25% 时，在 (119) 的旁边出现了分裂峰 (117)。通过推测可知，(117) 应该属于 BT 钙钛矿相。也就是说，当铋过量 25% 时 BT 和 CBTi 钙钛矿相同时存在。

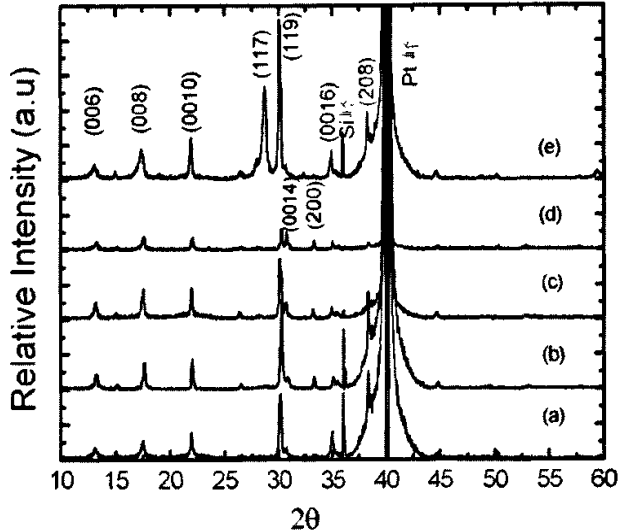


图 4.2 不同铋过量的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的 XRD 谱。(a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%; (e) 25%。

4.3.2 热分解温度对晶体结构的影响

图 4.3 为不同热分解温度的 XRD 谱。可以看出，在其他条件相同的情况下，随着热分解温度的升高，衍射峰的相对强度逐渐变大。晶体的结构变化最为明显。当热解温度为 450°C 时，几乎没有 c -轴取向晶粒的形成，(100) 取向强度约为 (119) 取向的 $1/3$ ，而在其他热解温度下， c -轴取向都很明显，几乎看不到 a 向的出现。我们猜测当热分解温度较低时，一些有机物的分解不完全，晶粒的生长状况不是很

好。但是当热分解温度较高时，又造成了有机物的碳化，因此相应的会有杂峰出现。有机物的碳化对薄膜的铁电性能有很大的影响。碳化物不具有铁电性，因此在单位面积上的薄膜所能表现的剩余极化就会比实际的小。结合上面的分析，我们认为热分解温度为 450℃ 时更有利于抑制薄膜的 *c*-轴取向。

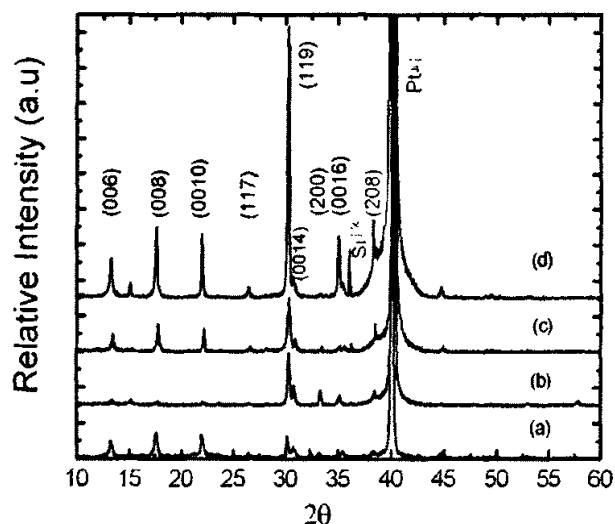


图 4.3 不同热分解温度的 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的 XRD 谱。(a)400℃; (b) 450℃; (c) 500℃; (d) 550℃。

4.3.3 厚度对钙铋钛薄膜晶体结构的影响

图 4.4 是在不同的厚度条件下所得到的 CBTi 薄膜的 XRD 谱。不同的厚度对结晶程度和晶体取向都有很大影响。我们可以看到，相同的条件下薄膜的结晶度都很好，但是有些相对强度较高，而有一些却在不同程度地降低。同时可以观察到这些薄膜的主相峰为 (119)。其中，540nm 的 CBTi 薄膜有 (100) 取向出现，其他几个几乎观察不到。在同样的条件下，不同厚度的薄膜之间存在一个取向的转折点，因此，铁电薄膜的取向也可以通过控制厚度来实现。在本论文中我们采用厚度约为 500nm 的钙铋钛薄膜。

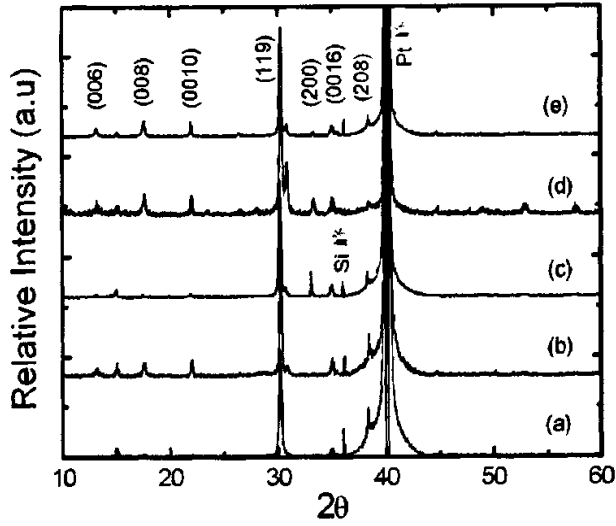


图 4.4 不同厚度的 CaBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的 XRD 谱。(a) 180nm; (b) 360nm; (c) 540nm; (d) 720nm; (e) 900nm。

4.3.4 不同晶化时间对钙铋钛薄膜晶体结构的影响

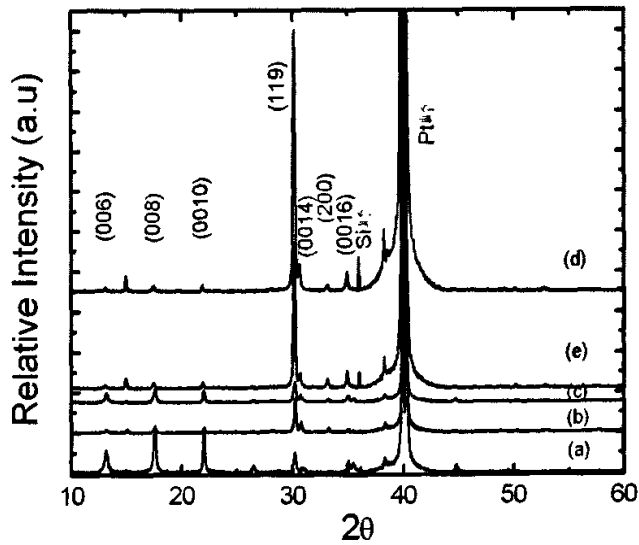


图 4.5 不同晶化时间的 CaBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的 XRD 谱。(a) 30s; (b) 60s; (c) 90s; (d) 120s; (e) 150s。

晶化时间直接影响薄膜的结晶行为。选取不同的晶化时间，研究其对薄膜晶体结构的影响。图 4.5 是关于不同晶化时间的钙铋钛薄膜的 XRD 谱。可以看出，晶化

时间对钙铋钛薄膜晶体结构的影响很大。当退火温度相同时，30s 的晶化时间更有助于 c 取向的生长。当晶化时间大于 30s 后， c 向得到了不同程度的抑制。同时杂峰也相应地减少。我们可以发现，随着时间的延长，衍射峰强度逐渐变大。这是因为随着时间的延长，晶粒逐渐长大、长完整。但是应该注意的是峰强的增大不利于有些结晶取向的形成。在本章中，我们选择结晶时间为 120s，因为 120s 的结晶时间最大程度的抑制了 c 取向晶粒的生长，同时峰强较大，晶体结晶程度良好。

4.3.5 小结

通过对 CBTi 铁电薄膜制备工艺条件的摸索，得出了如下结论：

- (1) 薄膜的结晶温度要大于 600°C ，但不能超过 830°C ，否则铋将会大量挥发。
- (2) 铋过量 15% 时更有利于薄膜的结晶而且不会产生焦绿石相。
- (3) 热分解温度为 450°C 时有利于抑制 c 向晶粒的生长，同时会降低杂峰的出现。
- (4) 膜厚为 500nm 时有利于晶化和 a 取向晶粒的生长。
- (5) 晶化时间以 120s 为宜。

因此，我们认为在 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片上制备 CBTi 薄膜时，以上工艺条件有利于得到性能良好的薄膜。以下的研究中我们就采用这些已知条件。

4.4 掺杂改性

4.4.1 A 位掺杂改性的研究

在绪论部分我们已经详细地介绍了掺杂改性方面的问题。本论文中我们主要讨论 A 位掺杂改性。A 位掺杂主要通过稀土元素，特别是 La 的掺杂来提高铋层类钙钛矿结构铁电材料 BT 的特性。La 掺杂的效果主要为：1) 减小晶格畸变，减小自发极化，降低居里温度；2) 提高合成温度；3) 增加禁带宽度，降低漏电流；4) 在一定程度上抑制 Bi 挥发，产生反向畴界，提高抗疲劳特性。

Shimakawa 等人通过测量 BT 和 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 的结构参数，计算了 La 掺杂后 BT 的晶格常数，自发极化变化，并测量了 BT 和 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 的居里温度，结果如表 4.1 所示^[54]。研究表明，La 原子仅取代钙钛矿单元中的 Bi 原子。La 原子取代导致晶格常数 a 减小，b 增大，从而使晶格正交性 $[2(a+b)/(a-b)]$ 降低。正交性的降低意味着晶格畸变的减小，而晶格畸变与铁电性能关系密切，大的晶格畸变导致大的自发极化和高的居里温度，因此 La 离子取代使材料居里温度降低，自发极化减小。

表 4.1 Bi₄Ti₃O₁₂ 和 Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ 的晶格常数，正交性，自发极化和居里温度

	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Bi _{3.25} La _{0.75} Ti ₃ O ₁₂
a (Å)	5.44521(9)	5.42340(12)
b (Å)	5.41118(8)	5.41525(10)
c (Å)	32.8432(6)	32.8899(7)
$2(a-b)/(a+b)$	6.15×10^{-3}	3.16×10^{-3}
P_s (//a)($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	36.3	25.2
P_s (//c)($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	4.1	5.3
T_c (°C)	675	396

目前薄膜制备技术已可在低于居里温度以下制备出结晶性良好的薄膜。但报道的具有良好铁电性的 BT 薄膜的制备温度均在居里温度以上。低于居里温度制备的薄膜的铁电性很差^[55]。虽然 La 离子取代提高了材料的合成温度，降低了材料的居

里温度，导致材料热稳定性变差，但居里温度的适当降低有重要意义，这使在较低温度下制备铁电性好的材料成为可能。

Shimakawa 等人计算了 BT 铁电陶瓷的态密度和 BT、 $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的能带结构。结果表明，BT 是绝缘体，在四方晶系布里渊区中，其价带顶在 X 和 P 点，导带底在 Γ 点。价带顶主要由钙钛矿单元中氧原子的 $2p$ 轨道组成，在低于 Fermi 能级 (E_F) 处， $\text{Ti}3d$ 轨道与 $\text{O}2p$ 轨道强烈杂化，增加了 Ti-O 键的键能，增强了 Ti-O 键的共价性。这种强的共价相互作用使晶格畸变，从而造成位移型铁电极化。导带底主要由空的 $\text{Ti}3d$ 轨道组成，禁带宽度约为 1.38eV ，在 Γ 点的间隙为 2.10eV 。

通过计算 $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ （钙钛矿结构中的 Bi 全部被 La 取代）的电子结构，表明 La 掺杂可提高禁带宽度， $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的禁带宽度约为 1.86eV ，在 Γ 点的间隙为 2.15eV 。由于与 Bi^{3+} 相比， La^{3+} 无外层电子，而 Bi^{3+} 有一对 $6s$ 电子（Bi 原子的外层电子为 $4f^4 5d^{10} 6s^2 6p^3$ ，La 原子的外层电子为 $5d^1 6s^2$ ），因此与 Bi^{3+} 相比， La^{3+} 与 $\text{O}2p$ 轨道的杂化将减少，从而减少晶格畸变，增加禁带宽度。而禁带宽度的增加有利于提高其某些电学性能，如降低漏电流等。

La 取代 Bi 导致系统合成温度提高约 200°C ，La 取代钛酸铋材料是用 La 取代氧八面体层附近的 Bi^{3+} 。随着 La 取代浓度的增加，材料中的 La-O 键的数量也增加。由于 La-O 键的键能是 801.7KJ/mol ，比 Bi-O 键的键能 (337.2KJ/mol) 大许多，因而 La 取代的钛酸铋材料的熔点随 La 取代浓度的增加而升高。由于 La 浓度的增加使得 BLT 薄膜所需的能量增加，因此 La 取代 Bi 导致系统合成温度的提高。

Park 等人对 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的无疲劳特性的解释主要从缺陷的浓度方面来考虑的，Bi 是挥发性元素，用 La 替代一部分钙钛矿层中的 Bi 后，可降低 Bi 空位。Y. Ding 等人^[56]通过对畴结构的观察，发现用 La 取代 Bi，在 La 含量较低时， $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中没有出现反向畴，但当 $x=0.75$ 时， $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中出现了反相畴界，作者认为在极化反转过程中，新畴从电极界面和铁电体内部大量存在的反相畴界面成核，新畴对电极界面的依赖性降低，使其在电极界面成核被严重抑制时，还可以通过反相畴界面上的成核来完成整个极化反转过程，表现了好的抗疲劳特性。

4.4.2 La 掺杂改性研究

利用 Sol-Gel 方法和层层退火工艺在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上制备了掺杂 CBTi 铁电薄膜。制备工艺条件：溶胶浓度 0.1M，重复 8 次使其达到一定的厚度，然后放入快速退火炉中进行退火^[15]。研究 La 掺杂对薄膜结构和铁电性能的影响。

4.4.2.1 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜的 X 射线衍射谱

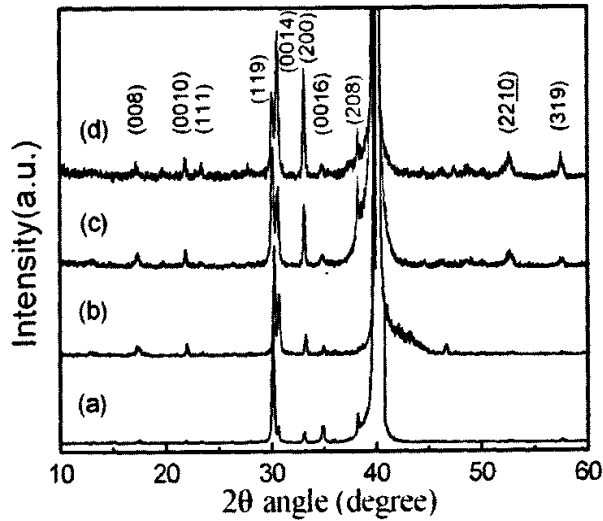


图 4.6 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的 XRD 谱。(a) x=0; (b) x=0.12; (c) x=0.18; (d) x=0.24。

图 4.6 为在相同条件下不同 La 掺杂量的 CBTi 铁电薄膜的 x 射线衍射谱。从图中可以看出，所有薄膜为多晶相，虽然铋过量 15%，但是没有第二相（如焦绿石或是钛酸铋钙钛矿相）的形成，表明所有薄膜中都得到了一个纯的钙钛矿相。这说明加入的 La 元素完全进入了钙钛矿结构中。为了估计晶粒的不同取向对矫顽场的影响，我们采用以下公式计算了主衍射峰的体积分数^[57]，如表 4.1。

$$\alpha_{(100)} = (I_{(100)} / I_{(100)}^*) / \sum (I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^*), \dots\dots\dots(1)$$

$$\alpha_{(119)} = (I_{(119)} / I_{(119)}^*) / \sum (I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^*), \dots\dots\dots(2)$$

$$\alpha_{(001)} = (I_{(001)} / I_{(001)}^*) / \sum (I_{(hkl)} / I_{(hkl)}^*), \dots\dots\dots(3)$$

其中 $I_{(hkl)}$ 和 $I_{(hkl)}^*$ 分别为薄膜和粉末衍射的相对强度。我们可以发现 (100)

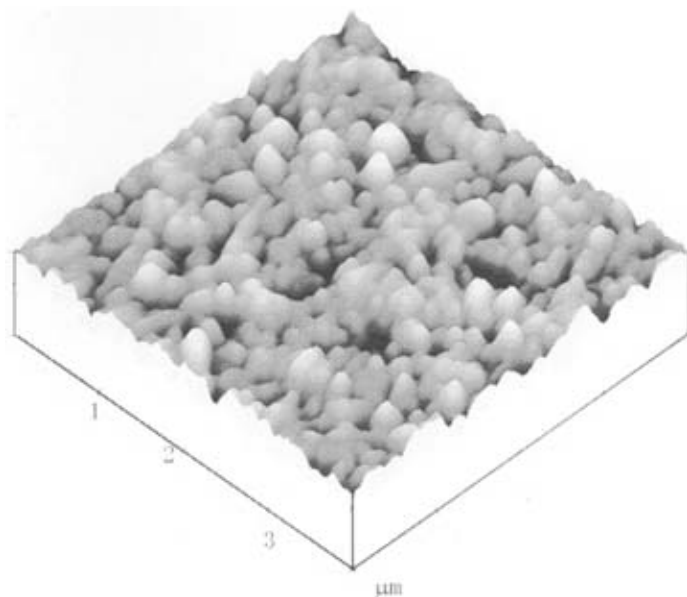
和 (001) 取向的晶粒随着 La 掺杂量的增加而增加。由于这类薄膜高的各向异性，因此在 $P-V$ 中我们将会发现随着 La 掺杂量的不同其电学性能也存在差异。

表 4.2 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的体积分数

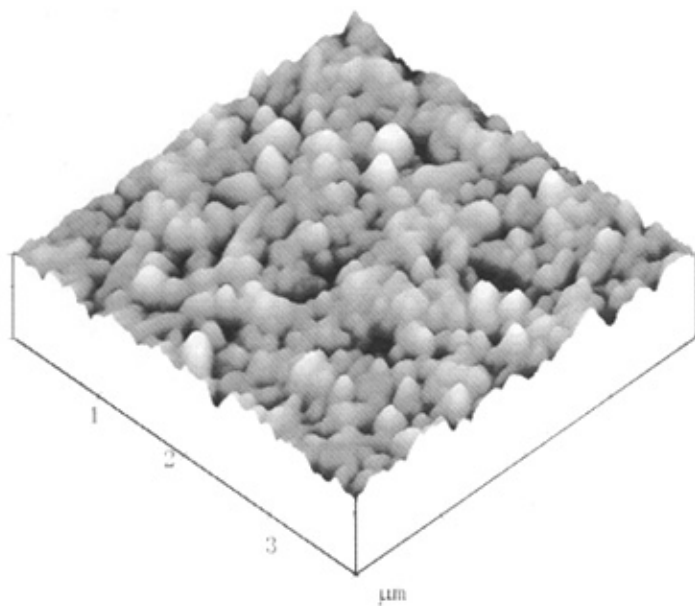
Samples	$\alpha_{(100)}$	$\alpha_{(119)}$	$\alpha_{(001)}$	α_{other}	$\alpha_{(100)}/\alpha_{(119)}$
CBTi	10.3%	51.3%	25.6%	12.8%	0.201
CLBTi0.12	12.2%	24.4%	58.5%	4.9%	0.500
CLBTi0.18	12.7%	18.2%	61.8%	7.3%	0.698
CLBTi0.24	16.3%	9.3%	63.4%	11%	1.750

4.4.2.2 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 铁电薄膜的原子力 (AFM) 三维立体图和表面形貌图

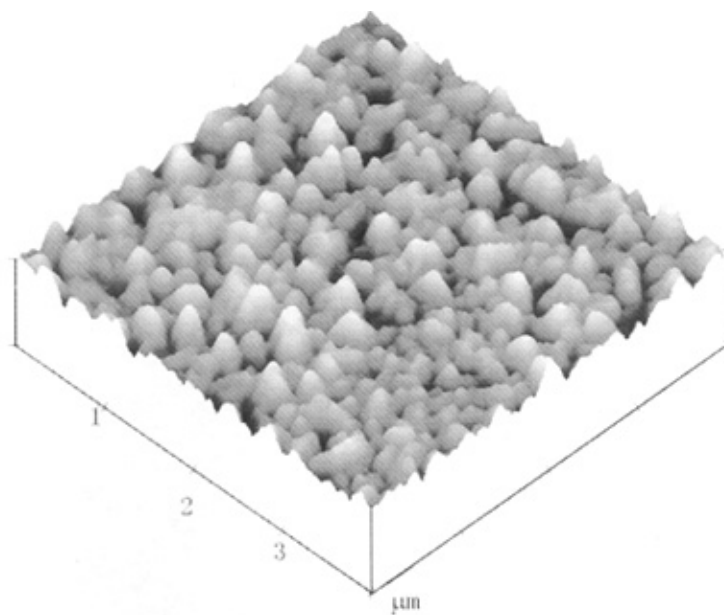
本节中采用原子力显微镜 (AFM) 来表征薄膜的表面生长状况。图 4.7 为 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的三维立体图。图 4.8 为薄膜的表面形貌图。从图中可以看出，薄膜的晶粒尺寸大约为 200nm 左右。随着 La 掺量的增加，晶粒的尺寸变得越来越大，而且 a 轴取向晶粒增多，这与 XRD 的测试结果一致。薄膜中晶粒均匀性的提高有利于降低器件中不同畴之间的差异，同时会提高薄膜的电学性能，关于这方面的内容我们将在电学性能测试中进行详细讨论。



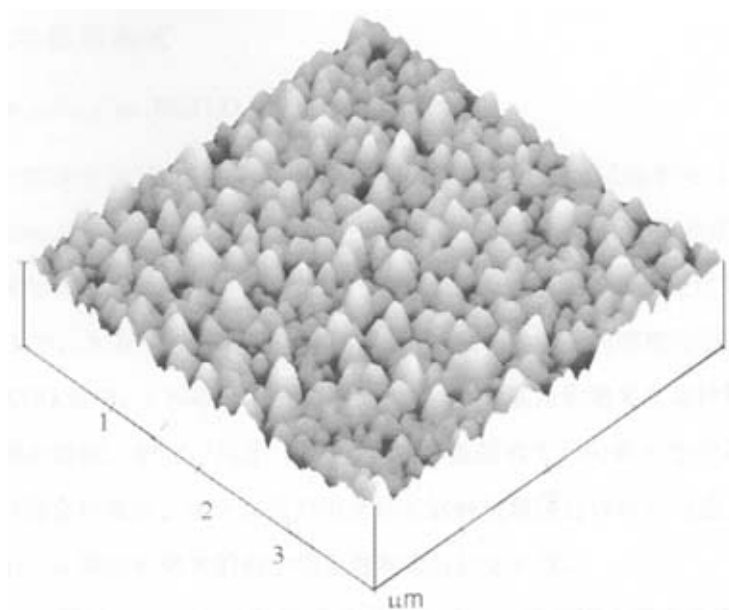
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4.7 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的三维立体图。(a) $x=0$; (b) $x=0.12$; (c) $x=0.18$; (d) $x=0.24$ 。

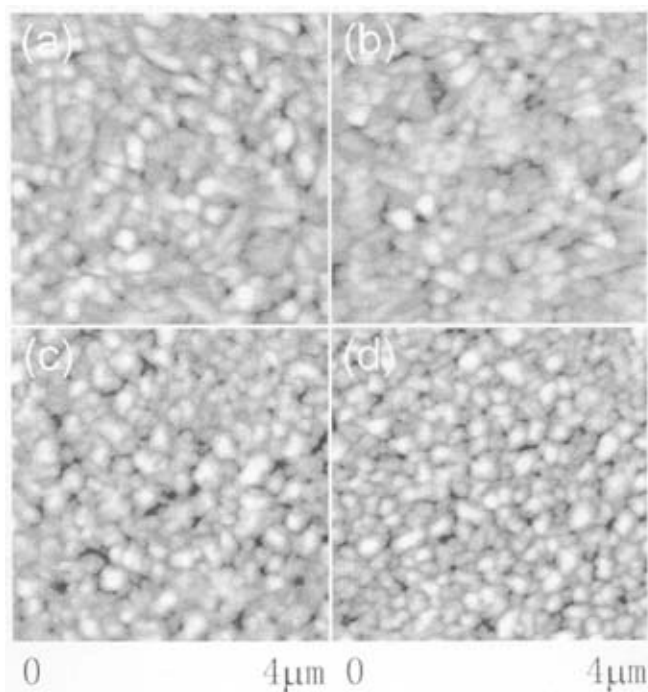


图 4.8 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的表面形貌图。(a) $x=0$; (b) $x=0.12$; (c) $x=0.18$; (d) $x=0.24$ 。

4.4.3 电学性能测试

4.4.3.1 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的电滞回线

采用标准铁电测试仪对薄膜的电学性能进行了测试，测试频率为 1kHz，薄膜厚度为 500nm，如图 4.9 所示。在 260kV/cm 的测试电压下，测得了饱和的电滞回线，为了更清晰地进行对比，我们把剩余极化和矫顽场随测试电压的变化分别表示在 4.10 和 4.11 中。大家可以看到剩余极化值随 La 元素掺杂量的增加而增大。在前部分提到的 XRD 谱中，c 轴取向晶粒相应地也增大，c 取向的增多在某种程度上会影响薄膜的剩余极化。然而，由于 (100) 体积分数的增大和阳离子空位的增多，这种负面影响将会被抵消。接下来我们将会针对这种现象进行详细的讨论。值得注意的是 CLBTi0.24 薄膜有最大的剩余极化值和最好的矩形度。

如图 4.11 所示，CLBTi0.12 的矫顽场在整个施加电场范围内都比未掺杂的 CBTi 要小，当施加电场小于 150kV/cm 时，与 CBTi 相比，CLBTi0.18 表现了较大的矫顽电压，而当施加电场进一步提高时，CLBTi0.18 的电场反而有较大程度的降低。CLBTi0.24 的趋势与 CLBTi0.18 相一致，只是矫顽场更高一些。一般来说，具有较大的剩余极化的铁电材料表现出较大的矫顽场。因此，对 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜来说，矫顽场将会强烈地依赖于 (119) 和 (100) 的体积分数。根据表 4.2 所示的 $[\alpha_{(100)}/\alpha_{(119)}]$ 值我们可以看出与未掺杂的 CBTi 相比，CLBTi0.18 和 CLBTi0.24 将会表现更大的矫顽场；而测试结果却与理论计算不同，我们将所观察到的低的矫顽场归因于高价掺杂。大家都知道，氧离子的存在会产生畴钉扎，而阳离子空位的存在在一定程度上可以抑制氧离子空位的产生。因此，阳离子空位的存在将会减少畴的钉扎，同时促进畴的极化反转，使电滞回线在相当低的施加电压下就能达到饱和。类似降低矫顽场的方法在 PZT 和 SBT 中都被研究过，目前在四层钙钛矿结构中还没有发现有人做过。我们可以看到，CLBTi0.18 和 CLBTi0.24 的矫顽场在大于 150kV/cm 时逐渐趋近于饱和，CLBTi0.18 有最小的矫顽场，大约为 87kV/cm，比未掺杂的 CBTi (120kV/cm) 降低了 27.5%。

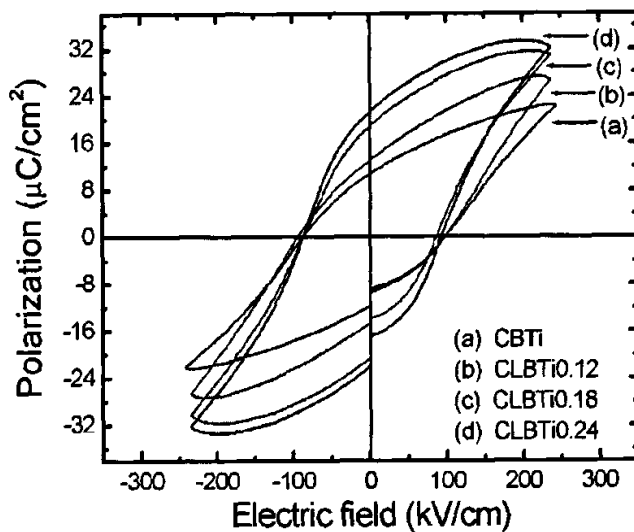


图 4.9 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜在 260kV/cm 时的电滞回线。

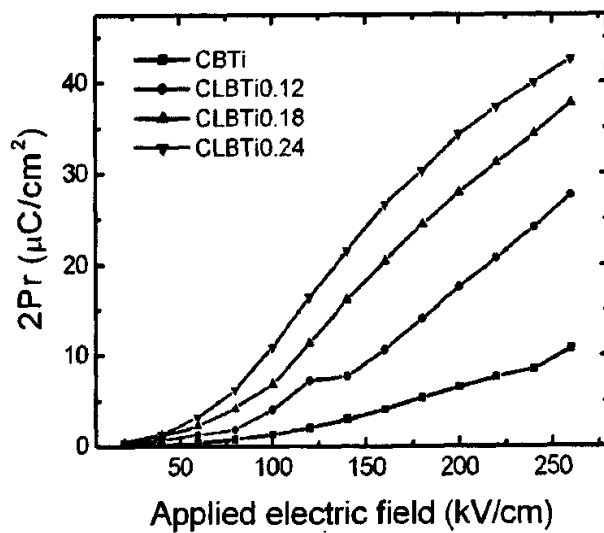


图 4.10 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的剩余极化值随施加电场的变化图。

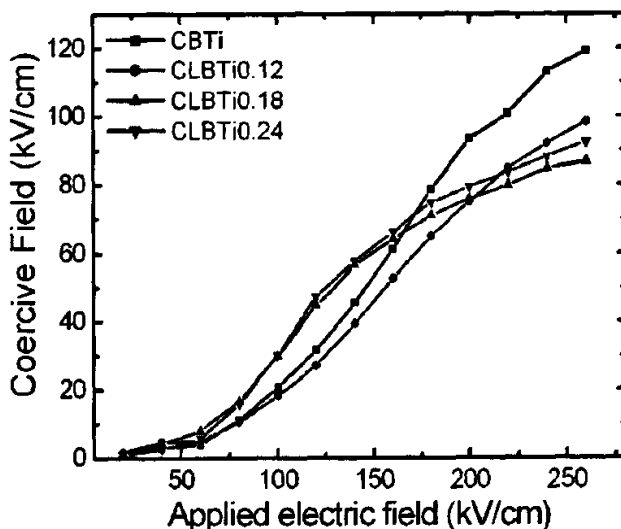


图 4.11 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的矫顽电场随施加电场的变化图。

4.4.3.2 La_{2x/3}V_{x/3}Ca_{1-x}Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜的疲劳特性

近年来铁电存储器的研制取得了重大进展,为了加快实现商品化的进程,国际上非常重视研究疲劳(Fatigue)问题。这个问题与铁电薄膜的结晶性,完整性及薄膜中的各种缺陷有密切的关系。同时和铁电薄膜中载流子的产生、运动、聚积、扩散等过程直接联系。对于铁电氧化物来说,疲劳主要来源于三个主要的微观机理^[20]:

(1) 准立方晶体中 90° 畴的应力松弛。随着内部机械应力的释放直角畴慢慢地放回原来的 180° 畴,减少了净极化。通过应力或电荷缺陷引起的 180° 畴的钉扎是一个相关的疲劳机制。(2) 电荷缺陷偶极子,像铅空位、临近氧空位;随着大的电场的重复应用,这些偶极子逐渐排列起来并缓慢翻转,以致于减少或抵消了其中一些可翻转极化。(3) 空间电荷在电极-铁电体界面处的积聚;使得在补偿应用电压的同时可以形成对外加电场的屏蔽。空间电荷也会注入到铁电体中导致铂电极的氧化和金属离子价态的转化,如 Ti 的电价的变化。“保持力”是一个相应的表征。

图 4.12 为 CBTi 和 CLBTi0.24 薄膜的疲劳曲线图。其中测试频率为 1MHz,测试电压为 13V。可以看出, CBTi 薄膜的归一化极化基本保持不变,即 CBTi 薄膜几乎没有疲劳现象。CLBTi0.24 薄膜在翻转次数为 10⁶ 和 10⁸ 之间时, ΔP_r 值有一定程度的降低,但是在 10⁸ 之后能够很快地自我恢复到原来的状态。这样的结果不同于

La 在 SBT 中的掺杂^[24,58]。在 SBT 中，随着 La 掺杂量的增加，疲劳性能也相应地提高。我们把这个现象归因于大的剩余极化值，极化的增大将会导致更多的电荷聚集在畴壁处^[59-61]。但是随着翻转次数的增加，翻转电压将会解除这部分钉扎，从而极化翻转的自我修复将会发生。因此，CLBTi0.24 薄膜的疲劳特性将不会影响铁电器件的实际应用。

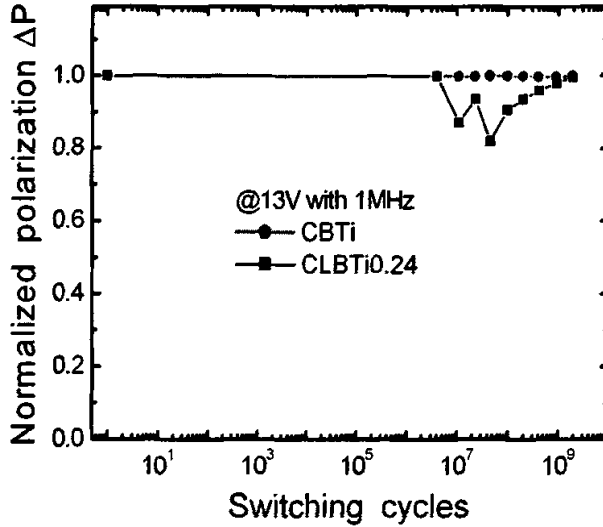


图 4.12 CBTi 和 CLBTi0.24 薄膜的疲劳曲线图

4.4.3.3 $\text{La}_{2x/3}\text{V}_{x/3}\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜的漏电特性

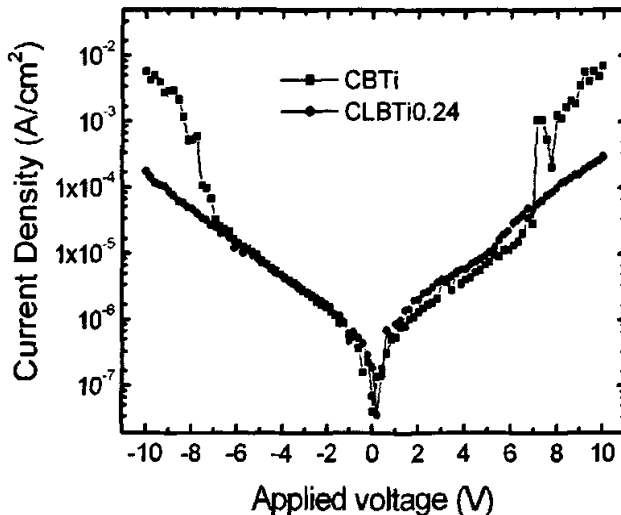


图 4.13 CBTi 和 CLBTi0.24 薄膜的漏电特性图

铁电薄膜的许多应用都与其绝缘性有关。大的漏电流将会导致差的电学性能。本节的测试条件为：非反转线性模式，电压增加的延迟时间为 5s。图 4.13 为 CBTi 和 CLB_{Ti}0.24 薄膜的漏电特性图。我们可以看到，在 CBTi 完全击穿之前，这两个样品表现了相似的漏电流特征（大约 6V 之前）。对 CLB_{Ti}0.24 薄膜来说，在电压为 10V 前没有任何破坏现象。与 CBTi 相比，CLB_{Ti}0.24 薄膜的漏电性能的提高应该与较低的氧空位浓度有关。

4.4.4 小结

通过对 CBTi 薄膜进行 A 位高价掺杂，得到了如下结论：

(1) 掺杂后物相分析结果表明薄膜为多晶结构，虽然铋过量 15%，然而并没有第二相的出现。即我们得到了一个纯的钙钛矿结构。而且通过计算其体积分数，可以看出随着 La 掺杂量的增多，(100) 取向的体积分数逐渐增大。即 La 的掺入有利于提高 a 轴取向晶粒的形成。

(2) 通过 AFM 测试表明，薄膜的晶粒尺寸大约为 200nm 左右。La 的加入促进了薄膜均匀性的提高。

(3) 电学测试表明，随着 La 掺杂量的增多，剩余极化逐渐增大。而矫顽场在 $x=0.18$ 时最小，大约比未掺杂 CBTi 的矫顽场小 27.5%。矫顽场的降低主要是因为高价掺杂引起阳离子空位的存在。

(4) 从疲劳测试中我们发现未掺杂的 CBTi 几乎没有任何疲劳现象；而掺杂后薄膜的疲劳性能在 10^6 和 10^8 之间存在一定程度的降低，但是在 10^8 之后，极化又恢复到原来的状态。因此，CLB_{Ti}0.24 薄膜的疲劳特性将不会影响铁电器件的实际应用。

(5) 掺杂后薄膜的漏电流有了很大程度的提高，我们认为漏电流的提高与氧空位浓度的降低有关。

第五章 结论

采用层层退火工艺,通过溶胶凝胶法分别在 p -Si (100) 和 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上制备了 SrBi₄Ti₄O₁₅ 和 CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜。主要研究了:(1) 温度条件对薄膜的结晶学取向的影响;(2) Bi 含量对薄膜结构和性能的影响;(3) p -Si (100) 基片上 (200) 择优取向薄膜的制备和电学性能测试。(4) A 位 La 掺杂对 CaBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜性能的影响。得出了如下结论:

(1) 在 p -Si (100) 基片上制备 (100) 择优取向的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜时,需要的结晶温度为 750℃,此时 Bi 过量 5%。物相分析表明,我们所得 (100) 择优取向样品是纯的 SBTi 钙钛矿结构,没有焦绿石相或是第二钙钛矿相的出现。说明 5%过量 Bi 能够补偿退火过程中 Bi 的挥发。

(2) 电学测试表明:(100) 择优取向的 SrBi₄Ti₄O₁₅ 薄膜具有较好的绝缘性。当电压达到 7V 时,漏电流为 5×10^{-8} A,表现的漏电仍然很小。SBTi(100)/ p -Si 结构的 C - V 特性曲线呈顺时针方向的回滞。说明铁电薄膜的极化控制了 Si 的表面势,信息存储为极化型存储。其记忆窗口在 1kHz 下约为 0.7V。同时,薄膜的介电性能良好。

(3) 在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上制备了 CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜。选择的结晶温度为 750℃,热分解温度为 450℃,其中 Bi 过量 15%。我们得到了一个纯的 CBTi 的钙钛矿结构。当膜厚为 500nm 时有利于晶化和 a 取向晶粒的生长。

(4) 掺杂后物相分析结果表明薄膜为多晶结构,通过计算其体积分数,可以看出随着 La 掺杂量的增多,(100) 取向晶粒的体积分数逐渐增大。即 La 的加入有利于提高 a 轴取向晶粒的形成。

(5) 电学测试表明,随着镧掺杂量的增多, CaBi₄Ti₄O₁₅ 铁电薄膜剩余极化逐渐增大。矫顽场在掺杂量 $x=0.18$ 时最小,大约比未掺杂钙铋钛的矫顽场小 27.5%。矫顽场的降低主要是因为高价掺杂引入的阳离子空位的存在。

(6) 从疲劳测试中我们发现未掺杂的 CBTi 几乎没有任何疲劳现象;而掺杂后薄膜的疲劳性能在 10^6 和 10^8 之间存在一定程度的降低,但在 10^8 之后,极化又恢复到原来的状态。因此,CLBTi0.24 薄膜的疲劳特性将不会影响铁电器件的实际应用。掺杂后薄膜的绝缘性有了很大程度的提高,这主要与氧空位浓度的降低有关。

参 考 文 献

- [1] 黄平. 锶铋钛铁电陶瓷及薄膜的研究: [博士学位论文]. 天津: 天津大学研究生院, 2005
- [2] Auricillius, B., Mixed bismuth oxides with layer lattices. I, *Ark. Kemi*, 1949, 1(1): 463~471
- [3] Auricillius, B., Mixed bismuth oxides with layer lattices. II, *Ark. Kemi*, 1949, 1(1): 499~512
- [4] Auricillius, B., Mixed bismuth oxides with layer lattices. III, *Ark. Kemi*, 1949, 1(2): 519~528
- [5] 王华, 于军, 王耘波, 倪尔翔, 退火温度对 Si 基 Bi₄Ti₃O₁₂ 铁电薄膜微观影响研究, 材料工程, 2002, 11(47): 29-31
- [6] 季惠明, 张颖, 徐廷献, 溶胶-凝胶法制备 SrBi₂Ta₂O₉ 铁电陶瓷薄膜, 应用化学, 2002, 19(6): 531-534
- [7] 乔燕, Bi₄Ti₃O₁₂ 铁电薄膜及其铁电存储器, 江汉大学学报, 2004, 32(1): 21-23
- [8] 喻驰, 朱建国, 肖定全, 袁小武, 朱基亮, 乐夕, 溶胶-凝胶法制备掺镧钛酸铋铁电薄膜, 压电与声光, 2001, 23(2): 138-141
- [9] 卢德新, 李佐宜, 刘建设, 黄龙波, 梁俊文, 铁电薄膜底电极对薄膜结构与电性能的影响[J], 物理学报, 1994, 43(12): 1932-1936
- [10] Hiroshi Irie, Masaru Miyayama. Dielectric and ferroelectric properties of SrBi₄Ti₄O₁₅ single crystals. *Applied physics letters*, 2001, 79(29): 251~253
- [11] M. Dawber, J. F. Scott. Fatigue and oxygen vacancy ordering in thin-film and bulk single crystal ferroelectrics. *Integrated ferroelectrics*, 2001, 32(1-4): 951/259~958/266
- [12] Tohru Higuchi, Kazuhide Kudoh, Tomoyuki Takeuchi, *et al.* Electronic structures of Bi₄Ti₃O₁₂ thin film and single crystal determined by resonant soft-x-ray emission spectroscopy. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 7195~7197
- [13] R. L. Withers, J. G. Thompson, A. D. Rae. The crystal chemistry underlying ferroelectricity in Bi₄Ti₃O₁₂, Bi₃TiNbO₉, and Bi₂WO₆. *J. Solid State Chem*, 1991, 94: 404~199
- [14] S. T. Zhang, B. Yang, J. F. Webb, *et al.* Structural and electrical properties of homologous Sr_{m-3}Bi₄Ti_mO_{3m+3} (m=3,4,5, and 6) thin films. *Journal of Applied physics letters*, 2002, 81(12), 2226~2228

- [15] Guangda Hu, I. H. Wilson, J. B. Xu, W. Y. Cheung, S. P. Wong, and H. K. Wong. Structure control and characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by a modified annealing method. *Applied physics letters*, 1999, 74(9), 1221-1223
- [16] R. Iijima. Factors controlling the a-axis orientation of strontium bismuth tantalite thin films fabricated by chemical solution deposition. *Applied physics letters*, 2001, 79(14): 2240~2242
- [17] Y. C. Chen, Y. M. Sun, P. L. Chin, *et al.* Enhanced a-axis-oriented crystal growth of Nd-substituted bismuth titanate thin films with layer-by-layer crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 268: 210-214
- [18] G. D. Hu. Orientation dependence of ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Pt(100)/Ti/SiO₂/Si substrates. *J. Appl. Phys*, 2006, 100: 096109(1-3)
- [19] Y. Ding, J. S. Liu, J. S. Zhu, *et al.* Stacking faults and their effects on ferroelectric properties in strontium bismuth tantalite. *J. Appl. Phys*, 2002, 91(4): 2255-2261
- [20] C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature*, 1995, 374(6523): 627-629
- [21] B. H. Park, S. J. Hyun, S. D. Bu, *et al.* Differences in nature of defects between $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Appl Phys Lett*, 1999, 704(13): 1907-1909
- [22] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*, 1995, 401(6754): 682-684
- [23] T. W. Noh, B. H. Park, B. S. Kang, *et al.* A new ferroelectric material for use in FRAM: Lanthanum-substituted bismuth titanate. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2000, 1:237-242
- [24] Y. Noguchi, M. Miyayama and Tetsuichi Kudo. Direct evidence of A-site-deficient strontium bismuth tantalite and its enhanced ferroelectric properties. *Physical Review B*, 2001, 63(21), 214102(1-5)
- [25] Y. Noguchi, M. Miyayama, Kenichi Oikawa and Takashi Kamiyama. Cation-vacancy-induced low coercive field in La-modified $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *J Appl Phys*, 2004, 95 (8): 4261-4266
- [26] S. T. Zhang, Y. F. Chen, J. Wang *et al.* Ferroelectric properties of La and Zr substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

- thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(18): 3660-3662
- [27] Hiroshi Irie, Masaru Miyayama, Tetsuichi Kudo. Electrical properties of a bismuth layer-structured Ba₂Bi₄Ti₅O₁₈ single crystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 81(12), 2226-2228
- [28] 甘国友, 郭玉忠, 苏云生, 溶胶-凝胶法薄膜制备工艺及其应用[J]. *昆明理工大学学报*, 1997, 22(1): 142-145
- [29] 王歆, 庄志强, 周海牛, 钙钛矿型铁电薄膜的溶胶-凝胶法制备. *压电与声光*, 2002, 24(1): 57-60
- [30] Noboru Tolge, *et al.* Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ ferroelectric thin films by sol-gel process[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(1) :67
- [31] Ryder D F Jr, *et al.* Sol-gel process of Nb-doped Pb(Zr,Ti)O₃ thin films for ferroelectric memory applications[J]. *J Electron Mater*, 1992, 21(10) :971
- [32] Chen M S, *et al.* Effect of (100)-texture LaNiO₃ electrode on crystallization and properties of sol-gel-derived Pb(Zr, Ti)O₃ thin films[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: Part 1, 4870
- [33] Yi G G, *et al.* Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films by sol-gel processing, structural, optical, and electro-optical properties[J]. *J Appl Phys*, 1998, 64(5): 2717
- [34] Ozer N, *et al.* Preparation and optical characterization of sol-gel deposited Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, 19(1) : 157
- [35] G. D. Hu, S. H. Fan, X. Cheng, Anisotropy of ferroelectric and piezoelectric properties of Bi₃₋₁₅Pr_{0.85}Ti₃O₁₂ thin films on Pt(100)/Ti/SiO₂/Si substrates, *J. Appl. Phys*, 2007, 101: 054111(1-6)
- [36] H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, S. K. Lee, and U. Gösele. Growth of uniformly a -axis-oriented ferroelectric lanthanum-substituted bismuth titanate films on silicon substrates. *J. Appl. Phys*, 2003, 93: 5592-5601
- [37] H. Wang, X. N. Shen, X. J. Su, Z. Wang, S. X. Shang, and M. Wang. *Ferroelectrics*, 1997, 195: 233
- [38] C. H. Yang, Z. Wang, D. Y. Pan, and J. R. Han. Growth and electrical properties of (Bi, Nd)₄Ti₃O₁₂ thin films. *Surface Review and Lett*, 2004, 11(6): 503-507

- [39] S. W. Wang, H. Wang and X. M. Wu. Rapid thermal processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by chemical solution decomposition. *J. Cryst. Growth*, 2001, 224: 323-326
- [40] N. Maffei and S. B. Krupanidhi. Electrical characteristics of excimer laser ablated bismuth titanate films on silicon. *J. Appl. Phys*, 1992, 72(8): 3617-3621
- [41] Y. Tae Kim, D. Suk Shin. Memory window of $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure for metal ferroelectric insulator semiconductor field effect transistor. *Appl. Phys. Lett*, 1997, 71: 3507-3509
- [42] Y. S. Wu. A new ferroelectric memory device, metal-ferroelectric-semiconductor transistor[J]. *IEEE Trans Electron Dev*, 1974, ED-21: 499-504
- [43] T. S. Kalkur, J. Kulkarni, Y. C. Lu, *et al.* Metal-ferroelectric-semiconductor characteristics of BIT thin film on silicon[J]. *Ferroelectrics*, 1991, 116: 135-146
- [44] A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, *et al.* Precursor route pentacene metal-insulator-semiconductor field-effect transistors[J]. *J Appl Phys*, 1996, 79 (4): 2136-2138
- [45] Tadahiko Hiral, Yoshihide Fujisaki, Kazuhito Nagashima, *et al.* Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ film at low temperatures and fabrication of a metal/ferroelectric /insulator/semiconductor field effect transistor using $\text{Al}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{CeO}_2/\text{Si}(100)$ structures[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9B): 5908-5911
- [46] Jun Yu, Jianhong Zhao, Wenli Zhou, *et al.* Formation and characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ field-effect transistor with a SiO_2 buffer layer[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70 (4): 490-492
- [47] Tadahiko H, Kazuhiro T, Takeharu N. Formation of metal/ferroelectric/insulator/semiconductor structure with a CeO_2 buffer layer[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33(9B): 5219-5222
- [48] Watanabe Y, Tanamura M, Matsumots Y. Memory retention and switching speed of ferroelectric field-effect in $(\text{Pb, La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4:\text{Sr}$ heterostructure[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35(2B): 1564-1568
- [49] Buhay H, Sinharoy S, Kasner W H. Pulsed laser deposition and ferroelectric characterization of bismuth titanate films. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(14): 1470-1472
- [50] Sinharoy S, Buhay H, Lampe D R, *et al.* Integration of ferroelectric thin films into nonvolatile memories. *J Voc Sch Technol*, 1992, A10 (4): 1554~1561
- [51] 许煜寰, 铁电与压电材料[M], 天津: 科学出版社, 1978

- [52] P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi. Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin Films by metallo-organic solution deposition. *J. Appl. Phys.*, 1992, 72(12): 5827-5833
- [53] Hiroshi Irie, Masaru Miyayama, Tetsuichi Kudo. Structure dependence of ferroelectric properties of bismuth layer-structured ferroelectric single crystals. *Journal of applied physics*, 2001, 90(8): 4089-4094
- [54] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Tauchi, *et al.* Crystal and electronic structures of Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂ ferroelectric materials. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(17): 2791-2793
- [55] Takayuki Watanabe, Hiroshi Funakubo, Minoru Osada, *et al.* Effect of co-substitution of La and V in Bi₄Ti₃O₁₂ thin films on the low-temperature deposition. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(17): 100-102
- [56] Y. Ding, J. S. Liu, H. X. Qin, *et al.* Why lanthanum-substituted bismuth titanate becomes fatigue free in a ferroelectric capacitor with platinum electrodes. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(26): 4175-4177
- [57] C. J. Lu, Y. Qiao, Y. J. Qi, X. Q. Chen, and J. S. Zhu. Large anisotropy of ferroelectric and dielectric properties for Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87: 222901(1-3)
- [58] Y. Zhong, G. D. Hu, and T. A. Tang. Preparation and ferroelectric properties of Lanthanum modified Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O₉ thin films. *J. Appl. Phys. Lett*, 2003, 42(12): 7424-7427
- [59] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 1998, 61: 1267-1324
- [60] H. N. Al-Shareef, D. Dimos, W. L. Warren, and B. A. Tuttle. A model for optical and electrical polarization fatigue in SrBi₂Ta₂O₉ and Pb(Zr, Ti)O₃. *Integrated Ferroelectrics*, 1997, 15: 53-67
- [61] W. L. Warren, D. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby and G. E. Pike. Electronic domain pinning in Pb(Zr, Ti)O₃ thin films and its role in fatigue. *Appl. Phys. Lett*, 1994, 65(8): 1018-1120

发表论文和参加科研情况

- 1, Yanxia ding, Guangda Hu, Suhua Fan. "Effects of La doping on ferroelectric properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films". Surface Review and Letters, 2007, Vol 14 (2).
- 2, Pulong Wang, Weibing Wu, Guangda Hu, Suhua Fan, Yanxia Ding, Haitao Wu. "Preparation of (100)- and (110)-oriented LaNiO_3 thin films by chemical Solution deposition". Surface Reviews and Letters, 2007, 14(1).
- 3, 参加的科研项目有两项国家自然科学基金和一项省自然科学基金。

致 谢

本论文是在导师胡广达教授的悉心指导下完成的。先生深广渊博的学识，谦虚严谨的治学态度，科学、创新的思维能力，为科学不辞辛劳的奉献精神，细致认真的做事风格，博大宽广的胸怀，使我受益匪浅。在这三年的求学生涯中，胡老师不仅在科研上给了我大力的支持，而且在生活上给予我足够的宽容和理解，在论文完成之际，我谨向胡老师表示最衷心的感谢和最崇高的敬意。

在实验过程中，武卫兵、吴海涛和杨长红三位老师在本课题的理论和实验操作方面都给了我很多帮助，在这里向三位老师表示衷心的感谢。

在论文完成过程中，材料学院杨中喜和王英姿老师等给了我很大的帮助，在此向他们表示衷心的感谢。

感谢济南大学材料学院的各位领导和老师在学习和工作的各个方面给予的关心、支持和帮助！感谢济南大学研究生处的各位领导和老师在各方面的关心和帮助！

感谢实验室王丕龙、周影等同学给我的帮助和关心。

最后，感谢我的亲人在生活和学习中给予我的支持与帮助。

丁彦霞
2007年5月

备与性能研究

作者: [丁彦霞](#)
学位授予单位: [济南大学](#)

本文读者也读过(10条)

1. [方旺胜](#) [层状Sr-Bi-Ti-O铁电材料的制备及其性能研究](#)[学位论文]2006
2. [郝华](#), [刘韩星](#), [马麟](#), [欧阳世翕](#) [SrBi₄Ti₄O₁₅铁电陶瓷的制备工艺研究](#)[期刊论文]-[现代技术陶瓷](#)2004, 25(2)
3. [蔡华](#) [SrBi₄Ti₄O₁₅及Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈A位掺杂改性研究](#)[学位论文]2008
4. [王伟](#) [Sr₂Bi₄Ti₅O₁₈铁电体A位掺杂结构和性能研究](#)[学位论文]2008
5. [张丽娜](#), [李国荣](#), [赵苏申](#), [郑嘹赢](#), [殷庆瑞](#), [ZHANG Li-Na](#), [LI Guo-Rong](#), [ZHAO Su-Chuan](#), [ZHENG Liao-Ying](#), [YIN Qing-Rui](#) [Nb掺杂Bi₄Ti₃O₁₂层状结构铁电陶瓷的电行为特性研究](#)[期刊论文]-[无机材料学报](#)2005, 20(6)
6. [王文](#), [贾丽娜](#), [贾德昌](#), [周玉](#), [Wang Wen](#), [Jia Lina](#), [Jia Dechang](#), [Zhou Yu](#) [SrBi₂Nb₂O₉铁电陶瓷的微观结构与性能研究](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#)2005, 34(z2)
7. [张伟](#) [择优取向钙锶铋钛铁电薄膜的制备及性能研究](#)[学位论文]2008
8. [顾世浦](#) [掺杂对Bi₄Ti₃O₁₂-SrBi₄Ti₄O₁₅共生结构铁电、介电和压电性能影响的研究](#)[学位论文]2007
9. [肖昕](#), [祁亚军](#), [卢朝靖](#), [XIAO Xin](#), [QI Ya-jun](#), [LU Chao-jing](#) [A位掺杂Bi₄Ti₃O₁₂陶瓷的铁电性能研究](#)[期刊论文]-[功能材料](#)2006, 37(10)
10. [肖昕](#) [铁电Bi₄Ti₃O₁₂-Nd_{0.85}Ti₃O₁₂陶瓷的制备与电学性能研究](#)[学位论文]2006

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1055435.aspx