

SBT 铁电薄膜及其脉冲准分子激光制备

杨平雄 郑立荣 王连卫 林成鲁

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料
国家重点实验室 上海 200050)

周宁生 陆怀先

(南京大学固体微结构
国家重点实验室 南京 210008)

提要 采用脉冲准分子激光沉积法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上成功地制备了 SBT 铁电薄膜,发现存在一个最佳沉积衬底温度约为 450℃。在该温度下沉积的 SBT 薄膜具有较饱和的方形电滞回线,其剩余极化 P_r 和矫顽电场 E_c 分别为 8.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 57 kV/cm。

关键词 SBT, 脉冲激光沉积, 铁电薄膜

1 引 言

自 1921 年 J. Walsek 发现酒石酸钾钠(RS)具有铁电性以来,至今已发现上千余种化合物具有铁电性。早期对铁电材料的应用主要是利用它的致密晶粒特征,如用它的介电性、半导体性、磁性等制作陶瓷电容器和各种传感器。九十年代,铁电材料应用研究最热门的课题是铁电薄膜存储器(FRAM)。铁电薄膜存储器既具有动态随机存储器(DRAM)快速读写功能,又具有可擦写唯读存储器(EPROM)非挥发性,还具有抗辐照、功耗低等特性^[1]。铁电存储器常用的铁电材料是 Pb(ZrTi)O₃(PZT)等氧化物钙钛矿结构材料,由于这些铁电材料抗疲劳性能较差,阻碍了铁电存储器的商品化进程。1995 年, C. A-Paz de Araujo 等人^[2]报道了铋系层状类钙钛矿结构的铁电薄膜具有抗疲劳特性。据称用这类铁电材料制作的铁电存储器,抗疲劳性能达 10¹²次,并且具有很好的信息储存寿命和较低的漏电流。

另一方面,脉冲激光沉积(PLD)法在高温氧化物超导薄膜的研制上获得巨大成功之后^[3,4],已在铁电体、生物陶瓷、铁氧体、半导体、耐磨材料等薄膜的制备中得到广泛应用^[5-7]。PLD 方法制备薄膜的突出优点是组分比容易控制、生长速率快、沉积参数易调等,PLD 被公认是目前制备象铁电材料这类具有复杂组分薄膜的最好方法之一。

本文采用 PLD 方法在不同的衬底(Pt/Ti/SiO₂/Si)温度下沉积 SrBi₂Ta₂O₉(SBT)薄膜,并用 X 射线衍射(XRD)、扩展电阻测量技术(ASR)及 Sawyer-Tower 电路等测试手段分别研究了 SBT 薄膜的结构、厚度及铁电特性。

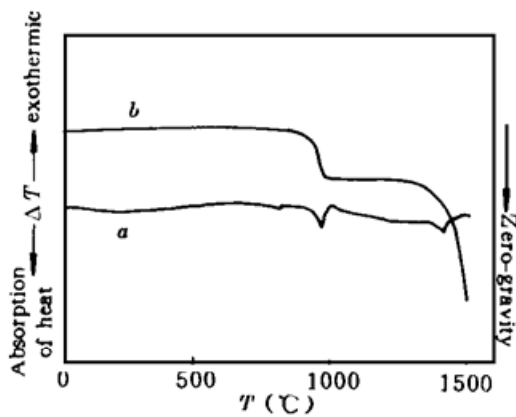
2 实 验

实验装置同文献[8], ArF 脉冲准分子激光器(Lambda Physik LPX120icc, 波长 193 nm)

的能量为 160 mJ, 脉冲频率为 3 Hz, 通过一焦距为 50 cm 的透镜将入射激光聚焦到 SBT 靶上。靶由 SrCO₃, Bi₂O₃ 和 Ta₂O₅ 经混合球磨、预烧和压模, 最终烧结而成, 其直径为 3 cm, 并以 2 r/min 转速旋转。实验时, 先抽真空至 5 Pa, 然后通入纯氧保护气体, 其流量为 20 cm³/min, 保持衬底温度为 20~ 600℃, 将不同衬底温度下沉积的 SBT 薄膜在相同的条件下退火处理。SBT 薄膜的结构采用 XRD 分析, 厚度及界面采用扩展电阻测试技术测量, 铁电特性采用 Sawyer-Tower 电路测量。

3 结果与讨论

用 PLD 方法沉积高质量的 SBT 薄膜的首要条件是要有高致密、结晶好的靶。图 1 是



1 SrCO₃, Bi₂O₃, Ta₂O₅ 混合物的热重-差热分析
a: 差热分析; b: 热重分析
Fig. 1 TAG-DTA curves of the mixture of SrCO₃, Bi₂O₃, and Ta₂O₅. a: TGA; b: DTA

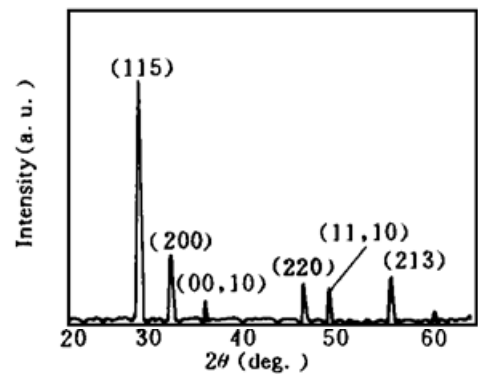


图 2 靶的晶体结构 XRD 分析
Fig. 2 XRD pattern of the SBT target

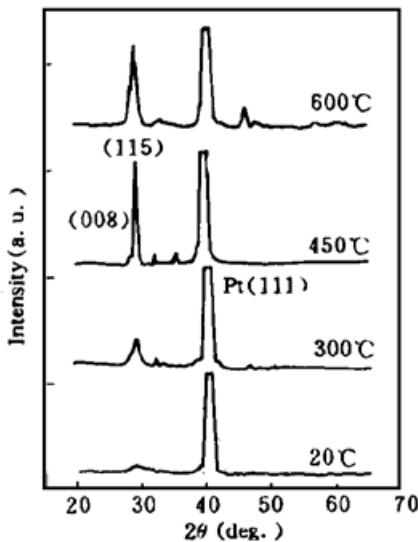


图 3 不同衬底温度沉积, 相同条件退火的 SBT 薄膜 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of the SBT film deposited at 20~ 600℃ substrate temperatures

SrCO₃, Bi₂O₃ 和 Ta₂O₅ 混合物的热重-差热分析 (TGA-DAT)。从图 1 (a) 差热曲线上明显看出在 900℃处有一很强的吸热峰, 这表明混合物在进行化学反应。在大约 1000℃处有一较强的放热峰, 这说明 SBT 物质在结晶放热。在 1400℃处又有一较强的吸热峰, 这表明 SBT 物质吸热熔化。图 1 (b) 的热重曲线进一步为差热分析提供了依据。在 900℃和 1400℃处有两个明显的台阶, 分别表示 SrCO₃ 分解放出 CO₂ 和 SBT 蒸发, 使重量锐减。由以上分析, SBT 靶的预烧温度选为 920℃, 烧结温度选为 1200℃。靶的结构 XRD 分析如图 2 所示, 其择优取向为 (115)。

图 3 为在不同衬底温度下沉积的 SBT 薄膜, 在相同退火条件下的 XRD 谱。理论和实验都表明在 PLD 过程中, 衬底温度不仅对薄膜的结构而且对薄膜的组份比都起到关键作用^[9]。薄膜生长有一个最佳

温度 T_c 。如果衬底温度低于 T_c , 由激光撞击靶产生的等离子体落到衬底上就有较高的冷却速率, 使得粘附粒子的平均迁移率较小, 只有少数粘附粒子能够结晶; 当衬底温度高于 T_c , 等离子体落到衬底上的冷却速度又太低, 也不利于粘附粒子结晶, 当下一次等离子体到达时, 没有结晶的粘附粒子就可能挥发, 导致薄膜组份偏斜。从图 3 明显可见, 本实验条件下, 沉积 SBT 薄膜最佳衬底温度约为 450°C , 其择优取向为(115)。

图 4 为衬底温度 450°C 下沉积 SBT 薄膜的扩展电阻测试。从图上可明显看出, SBT 薄膜与衬底的界面非常陡峭, 并且得到 SBT 薄膜的厚度约为 $0.35\ \mu\text{m}$, SBT 薄膜为高阻($> 10^8\ \Omega$) 介质。

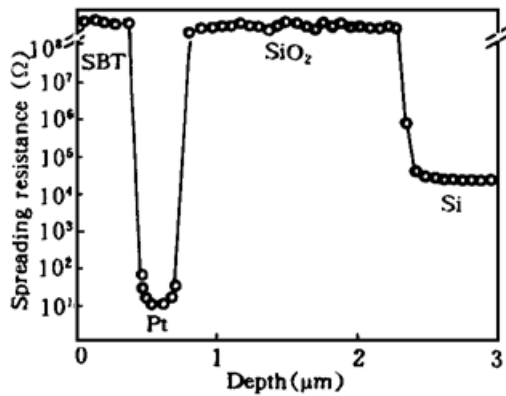


图 4 450°C 沉积 SBT 薄膜的扩展电阻测试

Fig. 4 ASR of the SBT film prepared at 450°C

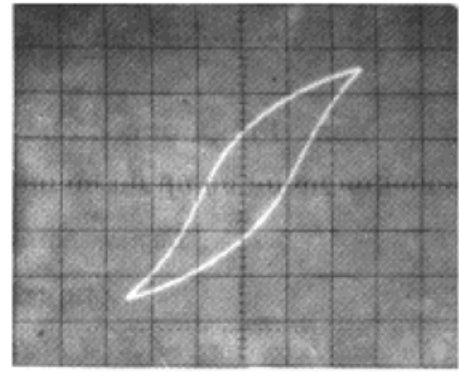


图 5 450°C 沉积 SBT 薄膜电容电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of the SBT film prepared at 450°C

图 5 为用 Sayer-Tower 电路测试手段测得衬底温度 450°C 时沉积的 SBT 薄膜电容电滞回线, 从图上可见, 在 $\pm 5\ \text{V}$ 电压时电滞回线已趋于饱和, 说明该薄膜用于 FRAM 可与集成电路 (IC) 工作电压兼容, 在 $5\ \text{V}$ 下可达到开关。其剩余极化强度 P_r 为 $8.4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 为 $57\ \text{kV}/\text{cm}$, 与文献[2]相近。其它衬底温度下沉积的 SBT 薄膜几乎没有电滞回线, 这再次说明衬底温度对得到高质量的 SBT 薄膜尤其重要。

4 结 论

用 PLD 方法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上成功地制备了 SBT 铁电薄膜。在其它条件不变的情况下, 存在一个最佳沉积衬底温度约为 450°C 。在该温度下沉积的 SBT 薄膜经退火后, 其晶面取向以(115)为主。在 $\pm 5\ \text{V}$ 电压下, 得到较饱和的电滞回线, 剩余极化强度和矫顽电场分别为 $8.4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $57\ \text{kV}/\text{cm}$ 。

参 考 文 献

- 1 J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, **246**: 1400
- 2 C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiare, L. D. McMillan *et al.*. Fatigue-free ferroelectric capacitors. *Nature*, 1995, **374**: 627~ 629
- 3 D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu *et al.*. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin film using PLD from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(8): 619~ 621
- 4 X. D. Wu, D. Dijkkamp, S. B. Ogale *et al.*. Epitaxial order of oxide superconductor thin film on (100)

- SrTiO₃ prepared by PLD. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(11) : 861~ 863
- 5 D. Soy, S. B. Krupanidhi. Pulsed excimer laser ablated barium titanate thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(17) : 2057~ 2059
- 6 A. C. Tam, W. P. Leng, D. Krajnovich. Excimer laser ablation ferrites. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(4) : 2072~ 2075
- 7 G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Tayal *et al.*. Growth and characterization of epitaxial cubic boron nitride film on silicon. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**(8) : 6816
- 8 L. R. Zheng, Y. Q. Chen, C. L. Lin *et al.*. Influence of the RTA on structural and interfacial properties of the PZT prepared by the PLD. *Chinese Phys. Lett.*, 1994, **11** : 518~ 522
- 9 D. B. Chrisey, G. K. Hubler. Pulsed laser deposition of thin films. 1994, John Wiley & Sons, Inc.

SBT Ferroelectric Thin Films Prepared by Pulsed Excimer Laser Deposition

Yang Pingxiong Zheng Lirong Wang Lianwei Lin Chenglu

(State Key Laboratory of Functional Materials for Information, Shanghai Institute of Metallurgy,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Zhou Ningsheng Lu Huaixian

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract The perovskite-like SrBi₂Ta₂O₉ thin films have been successfully prepared on Si/SiO₂/Ti/Pt substrate by pulsed excimer laser deposition. The crystallization and ferroelectric property were clearly dependent on the substrate temperature. The SrBi₂Ta₂O₉ thin film with fine grain size and well-saturated square hysteresis loop was obtained at 450°C substrate temperature. Good ferroelectric properties were obtained from the SBT film; P_r and E_c were 8.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 57 kV/cm, respectively.

Key words SBT, pulsed excimer laser deposition, ferroelectric thin film