

γ 射线辐照对掺 Ce 钛酸铋铁电薄膜性能的损伤

王 赧 高春香 张 静 张跃宏 徐 曼

(沈阳化工大学分析测试中心 沈阳 110142)

摘要 采用溶胶-凝胶法在复合基底 Pt/Ti/SiO₂/Si 上制备系列 Bi_{3.25}Ce_{0.75}Ti₃O₁₂ (BCTO) 铁电薄膜, 并对薄膜进行了不同剂量的 γ 射线辐照。通过热重-示差扫描量热分析仪 (TG-DSC)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS) 和铁电测试仪等对辐照前后的薄膜的结构、微观形貌、铁电性、漏电性以及抗疲劳性等进行对比研究。结果表明: 随着对 γ 射线吸收剂量的增加, 薄膜的晶体结构没有改变; 薄膜的铁电性能显著减弱, 剩余极化 $2Pr$ 从辐照前的 51.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 23.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 薄膜的漏电流密度增大, 从辐照前的 $0.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 增大到 $7.2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$; 在经历 10^{12} 次开关极化循环后, 部分薄膜出现疲劳现象。

关键词 γ 射线, BCTO 铁电薄膜, 铁电性, 漏电性, 疲劳性

中图分类号 TB34

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0070

Damage of γ ray irradiation to properties of Ce doped bismuth titanate ferroelectric thin films

WANG Zan GAO Chunxiang ZHANG Jing ZHANG Yuehong XU Man

(Analysis and Test Center, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT A series of ferroelectric thin films of Bi_{3.25}Ce_{0.75}Ti₃O₁₂ (BCTO) was deposited on a composite substrate of Pt/Ti/SiO₂/Si through the sol-gel method, and the deposited films were irradiated with different doses of gamma rays. The crystal structure, surface morphology, ferroelectricity, leakage, and anti-fatigue properties of the deposited films before and after irradiation were compared by thermogravimetric differential scanning calorimetry (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and ferroelectric tester. The results showed that an increase in absorbed γ ray doses, didn't change the crystal structure of films. The ferroelectricity of the deposited films decreased significantly with the residual polarization $2Pr$ decreasing from 51.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ to 23.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The leakage current density of the films increased slightly from $0.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ to $7.2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$. Some of the films showed fatigue performance after 10^{12} polarization switching cycles.

KEYWORDS Gamma ray, Bi_{3.25}Ce_{0.75}Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films, Ferroelectricity, Leakage current, Fatigue performance

CLC TB34

铁电薄膜是一种重要的功能材料, 具有优良的 铁电性、压电性、热释电性等特性^[1-2]。随着薄膜制备

基金资助: 辽宁省教育厅项目基金 (LJ2019012) 资助

第一作者: 王赧, 女, 1975年6月出生, 2016年于沈阳工业大学获得材料加工工程博士学位

通信作者: 徐曼, 博士, E-mail: xuman.jlu@vip.163.com

收稿日期: 初稿 2022-07-27; 修回 2022-08-29

Supported by the Research Funds of Liaoning Provincial Department of Education (LJ2019012)

First author: WANG Zan (female) was born in June 1975, and obtained her doctoral degree of material processing engineering from Shenyang University of Technology in 2016

Corresponding author: XU Man, doctoral degree, E-mail: xuman.jlu@vip.163.com

Received 27 July 2022; accepted 29 August 2022

技术的不断完善,根据铁电薄膜的不同性质、不同应用领域而研制开发了众多的铁电薄膜器件^[3],并广泛应用于微电子学^[4-6]、光电子学^[7-8]、集成光学和机械学等领域^[9-11]。其中,因其具有铁电性能好、漏电流密度低、抗疲劳性好等优点,在信息存储方面得到重要应用,并且随着技术不断进步或可实现超高密度信息存储^[12-13]。铁电薄膜作为存储介质存储的数据具有天然的抗辐射能力,适合于航天技术和军事领域的应用,研究铁电薄膜抗辐射性对于研究铁电存储器的辐射稳定性具有重要意义。

近来,人们进行了大量的实验来研究铁电薄膜和基于铁电薄膜的器件的辐射效应:Wu等^[14]报道了 γ 射线辐照对Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt铁电薄膜电容器的磁滞对称和数据保留的影响,文中指出,由于 γ 射线辐照诱导了内部偏置电压,从而导致电容器中一些数据严重的丢失;Yoel等^[15]研究了电离辐射对铋酸铅单晶中铁电相变的影响以及辐射和域缺陷之间的相互作用,结果表明,辐射影响了偶极子之间的成键并且破坏了键之间的作用力,进而改变了铁电体的相变温度;Medhi和Nath^[16]报道了电离辐射对BaTiO₃铁电性及介电性的影响,他们认为辐射造成了BaTiO₃铁电性及介电性能的降低,而且他们认为造成这种现象最有可能的原因是由 γ 射线辐照引起的随机应变;Zheng等^[17]报道了电离辐射对Pr、Mn混合取代BiFeO₃薄膜铁电性的影响,讨论了辐射后的BPFMO薄膜电容器显示降低了偏振和印迹磁滞回线;Li和Yan等^[18-20]就辐射效应对铁电场效应晶体管电学性能的影响进行了模拟研究,发现固定电荷和界面电荷增大时,铁电场效应晶体管的剩余极化会随之减小。Glinšek等^[21]研究中子和 γ 射线辐照对Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃铁电薄膜的介电性的影响,结果表明,薄膜表面呈颗粒状微结构时,中子辐射显示了明显的微波介电性下降,而薄膜表面呈柱状微结构时,对中子和 γ 射线两种辐射均不敏感,最后得出结论:辐射对铁电薄膜的介电性的影响程度与原始薄膜的微观结构有密切关系;同年,Yan等^[22]通过米勒模型对金属-铁电体-绝缘体-半导体结构的铁电存储器在不同辐射剂量下的电容和漏电流进行了模拟研究,结果表明,当辐射总剂量较低时,对于场效应晶体管的电学性能影响较低,而在高的辐射剂量下,器件的极化会显著降低;Velisa等^[23]分别对轻(Ne、O)、重(Ar)离子对铁电薄膜SrTiO₃的辐照影响进行了研究,结果表明,两种离子对铁电薄膜辐照所造成的影响无论是损伤累积还是非晶化等方面

均有显著的差异。

以上文献表明,无论是电离辐射还是电磁辐射的确是对铁电薄膜产生了巨大影响。为了进一步弄清辐射对铁电薄膜各种性能的影响,本文将以 γ 射线为工具,掺杂Ce元素的铋层状钙钛矿铁电薄膜钛酸铋铋Bi_{3.25}Ce_{0.75}Ti₃O₁₂(BCTO)为介质,研究不同剂量的 γ 射线辐照对铁电薄膜的结构和铁电性能等方面的影响及机制。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

实验用试剂五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、六水硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)、钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)、乙二醇甲醚(C₂H₄O₂)、乙酰丙酮(C₅H₈O₂)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司,所有试剂在使用前均未经过纯化处理。

1.2 BCTO铁电薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法制备BCTO铁电薄膜,制膜过程如图1所示,共分三步:前驱液的制备、薄膜的制备及薄膜接受不同剂量的 γ 射线辐照。室温下按物质的量比 $n(\text{Bi}^3):n(\text{Ce}^{3+})=3.25:0.75$ 称取一定量的五水硝酸铋和六水硝酸铈溶于适量乙二醇甲醚,再按 $n(\text{Bi}^{3+}+\text{Ce}^{3+}):n(\text{Ti}^{4+})=4:3$ 加入钛酸丁酯和少量的稳定剂乙酰丙酮,室温下充分搅拌、沉降、过滤,用乙二醇甲醚稀释溶液的浓度至0.2 mol/L后得到淡黄色透明BCTO前驱液。将前驱液滴在1 cm×1 cm的Pt/Ti/SiO₂/Si的基底上,采用旋涂法制得4张湿膜。湿膜置于90 °C的热板上5 min,挥发掉其中的微量水分;然后在高温炉中以10 °C/min的速度升温到400 °C,恒温20 min,使其中的有机溶剂挥发,残余有机物分解,形成无机膜;最后升温至700 °C下恒温退火20 min,使无机非晶膜发生相变,得到晶态的BCTO铁电薄膜。将制好的4张BCTO薄膜放置⁶⁰Co辐射源中,采用动态悬挂式方法接受 γ 射线辐照,吸收剂量分别为50 kGy、100 kGy和150 kGy(对照样品没有接受辐射)。应用小型离子溅射仪在辐射后的薄膜表面镀上顶电极Pt,构建成金属电极-铁电薄膜-金属电极(MFM)模式的电容,以便接下来的一系列的性能测试。

本实验所用KW-4A型国产匀胶机用于薄膜的制备;德国耐驰公司生产的同步热分析仪STA449C用来分析样品的热性能;德国布鲁克公司生产的

D8 Advance 型 XRD(Cu 靶, 波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 用于多晶薄膜的微观结构分析, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速度 $6.0\ (^{\circ})/\text{min}$, 工作电压 $40\ \text{kV}$, 工作电流 $40\ \text{mA}$; 日立公司生产的 S-4700 型场发射扫描电

镜用于薄膜的表面及横截面的微观形貌的观察及薄膜表面元素含量的分析; 德国 aix ACCT 公司生产的 TF Analyzer 2000E 型铁电综合测试仪, 用于薄膜铁电性能、漏电流性能、抗疲劳性能的测试。

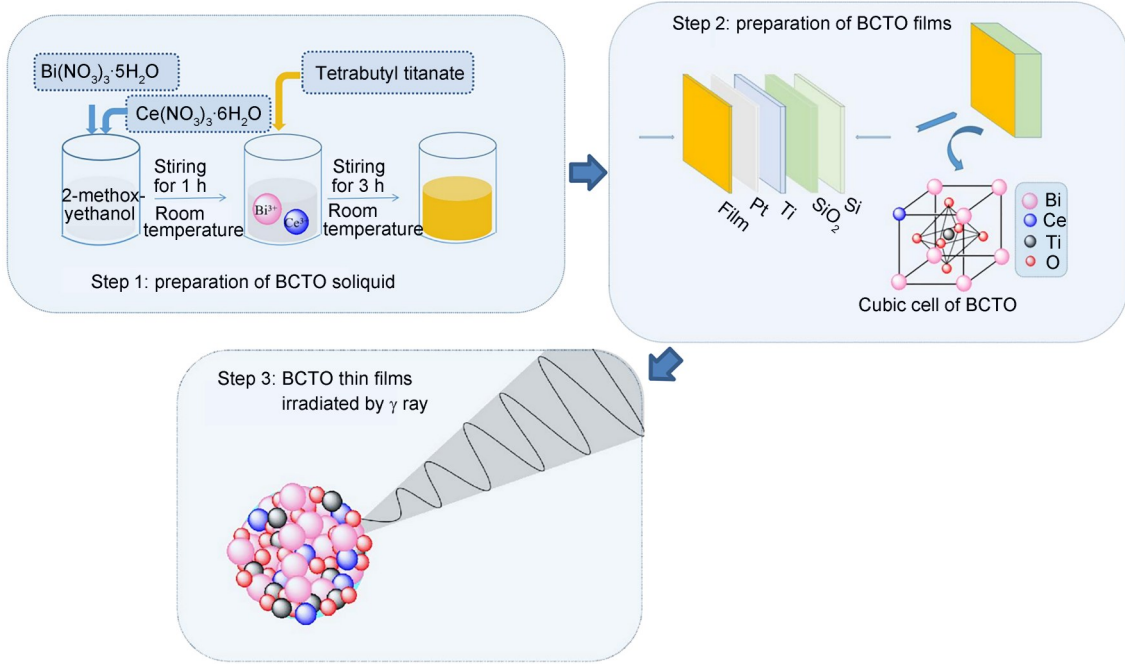


图1 BCTO铁电薄膜的制备过程示意图
 Fig.1 Schematic diagram of BCTO ferroelectric thin films preparation process

2 结果与讨论

2.1 热重-示差扫描量热仪(TG-DSC)曲线分析

图2为BCTO凝胶在空气氛围、室温至 $900\ ^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\ ^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的测试条件下测得的 DSC-TG 曲线。从TG曲线可以看到, 在整个加热过程中有两个明显的失重区域, 分别在 $270\sim 380\ ^{\circ}\text{C}$ 和 $461\sim 580\ ^{\circ}\text{C}$ 。前者失重主要是由于在 BCTO 凝胶经过煅烧生成 BCTO 晶体的过程中形成不稳定的过渡相焦绿石而引起的, 而后者失重则对应于焦绿石相经过继续升温煅烧向铋层状钙钛矿相 BCTO 晶体转变且铋层状钙钛矿相趋于稳定这一过程。之后的 $580\sim 900\ ^{\circ}\text{C}$ 整个区间曲线趋于平缓, 说明在这一温度区间体系稳定晶体成分没再发生变化。图2中的 DSC 曲线有三个明显的吸热峰, 分别在 $300\ ^{\circ}\text{C}$ 、 $467\ ^{\circ}\text{C}$ 和 $756\ ^{\circ}\text{C}$ 附近。 $300\ ^{\circ}\text{C}$ 附近的是个比较大的吸热峰, 代表的是焦绿石相的生成; $467\ ^{\circ}\text{C}$ 附近的吸热峰代表铋层状钙钛矿相的生成; 而 $756\ ^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰则是此温度达到了铁电材料的居里温度, 此时 BCTO 由铁电相向顺电相转变。

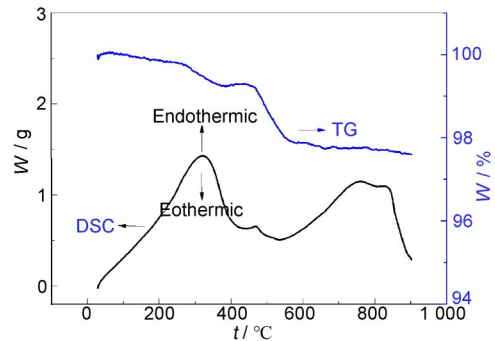


图2 BCTO粉末的DSC-TG曲线
 Fig.2 DSC-TG diagram of BCTO powder

2.2 X射线衍射(XRD)谱图分析

图3为系列BCTO铁电薄膜在分别接受剂量为 $0\ \text{kGy}$ 、 $50\ \text{kGy}$ 、 $100\ \text{kGy}$ 、 $150\ \text{kGy}$ γ 射线辐照后测试的 XRD 谱图。将图3中的4条谱线相对比发现: (1) 所有谱线均呈现背底平滑, 峰形尖锐, 说明在 $700\ ^{\circ}\text{C}$ 下退火 $20\ \text{min}$ 结晶状态良好; (2) 接受不同剂量的 γ 射线辐照后, 薄膜的晶体结构均没有发生变化, 仍为单一的钛酸铋晶型, 说明辐照没有改变晶体的结构, 但对薄膜的取向产生了影响。对于吸收剂量为 0

(未接受辐射)的薄膜来说,(117)衍射峰最强。但是随着吸收剂量的增加,情况慢慢地发生了变化,吸收剂量为 50 kGy 时,薄膜的衍射峰(117)的强度在减弱,相反(020)衍射峰在加强,这种趋势一直增加,直到吸收剂量达到 150 kGy 时,(020)峰强已经远远超过(117)衍射峰的峰强,从而一跃成为第一强峰。与此同时,各条谱线上的(004)、(006)、(008)衍射峰的峰强也随着吸收剂量的增加逐渐增强,说明薄膜展示了良好的 *c*-轴取向。以上结果说明,尽管 γ 射线辐照没有改变薄膜的整体晶格结构,但是随着吸收剂量的增加,沉积在薄膜中原子上的能量越来越多,在一定程度上也造成了晶格的微小畸变,改变了晶粒度大小的同时也改变了薄膜取向。晶粒的大小可以通过式(1)谢乐公式获得。

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 代表晶粒直径, nm; θ 代表布拉格角, ($^\circ$); λ 代表 X 射线入射波长, nm; β 代表衍射峰的半峰宽, (弧度, rad)。通过式(1)计算辐照前后的薄膜表面平均晶粒大小分别为 133 nm、120 nm、98 nm 和 74 nm。在未经掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体中,沿着 *c*-轴和

a-轴的剩余极化和矫顽场强分别是 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $60 \text{ kV}/\text{cm}$ 以及 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $50 \text{ kV}/\text{cm}$ ^[24]。所以,可以看出, *c*-轴取向使得薄膜的剩余极化减小,同时却增大了薄膜的矫顽场强。

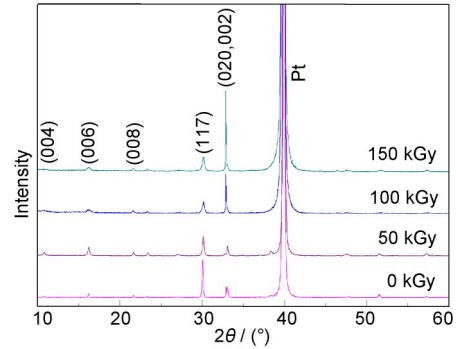


图3 不同剂量 γ 射线辐照后的 BCTO 薄膜的 XRD 衍射图
Fig.3 XRD patterns of BCTO thin films irradiated by γ ray with different doses

2.3 扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)谱图分析

图4为接受不同剂量 0 kGy、50 kGy、100 kGy 和 150 kGy γ 射线辐照的 BCTO 铁电薄膜的表面形貌图 4(a)~(d)和相应的截面形貌图 4(a')~(d')。

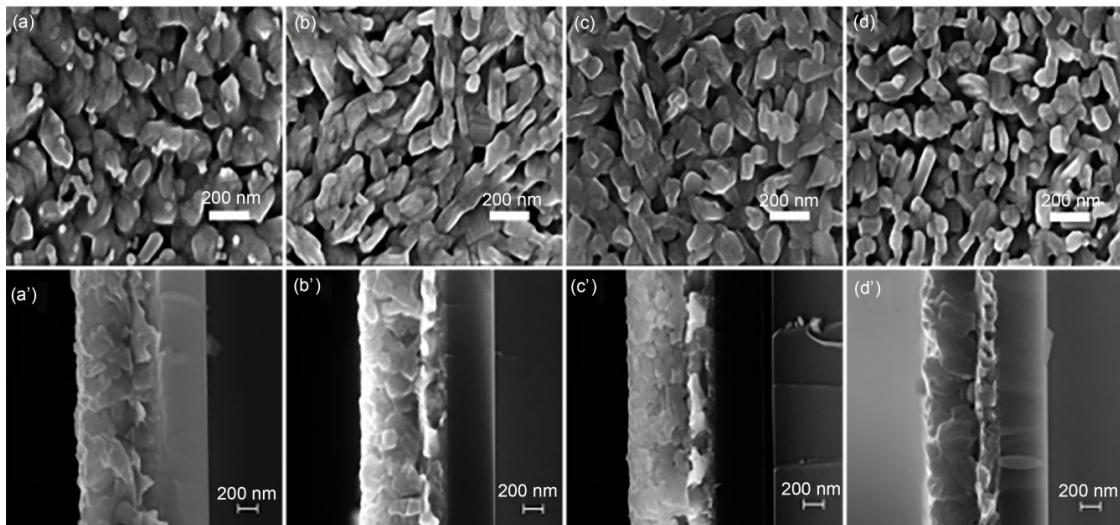


图4 不同剂量 γ 射线辐照后的 BCTO 薄膜的表面图:(a) 0 kGy;(b) 50 kGy;(c)100 kGy;(d) 150 kGy 及相对应的截面图(a'~d')
Fig.4 Surface morphologies: (a) 0 kGy;(b) 50 kGy;(c)100 kGy;(d) 150 kGy and cross-section images (a'~d') of BCTO thin films irradiated by γ ray with different doses

从表面形貌图可以看到,在 2 万倍的电镜下薄膜表面致密,无裂纹,不规则形状晶粒随机分布,且随着吸收剂量的增加,形貌发生了很大变化。尤其在 100 kGy 和 150 kGy 两张图片上表现得更为明显,相比于 0 kGy 和 50 kGy 两张图片,100 kGy 和 150 kGy 的薄膜表面晶粒的致密度有所增加,且晶

粒度在减小。分析原因主要有以下两点:首先, γ 射线辐照能引起 BCTO 薄膜体积的变化,而这种变化在不同方向上的程度是不一样的,所以晶粒的形状会发生变化;另外, γ 射线拥有巨大的能量而这种能量破坏了晶粒的完整性使其晶粒度减小^[25]。从截面图可以看到,所有薄膜的表面平滑、厚度均匀(约

400 nm),且薄膜与基底之间结合紧密,无缝隙。图5是利用能谱对薄膜表面的微区进行元素成分和含

量的分析,如图5所示,薄膜表面的成分为元素Bi、Ce、Ti、O,含量分别为60.4%、9.3%、11.6%和18.7%。

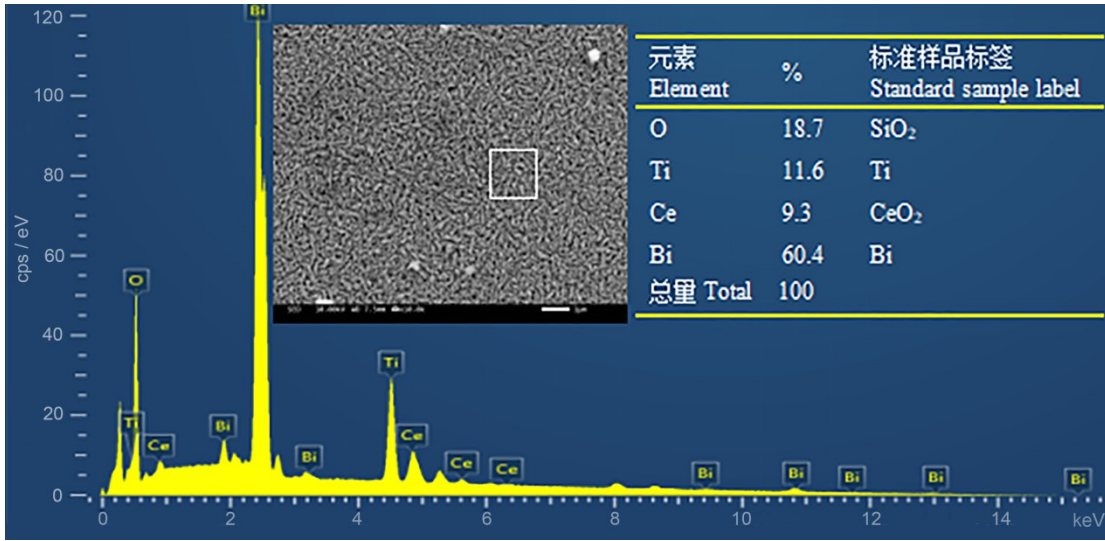


图5 BCTO薄膜表面元素含量能谱分析
Fig.5 Energy spectrum test of element content on the surface of BCTO films

2.4 铁电性能分析

铁电体的电滞回线是铁电体的极化强度 P (Polarization)随外加电场强度 E (Electric field)的变

化轨迹。图6为接受 γ 射线辐射剂量分别为0 kGy、50 kGy、100 kGy、150 kGy的BCTO铁电薄膜在 ± 25 V偏压下测得的电滞回线图6(a)~(d)。

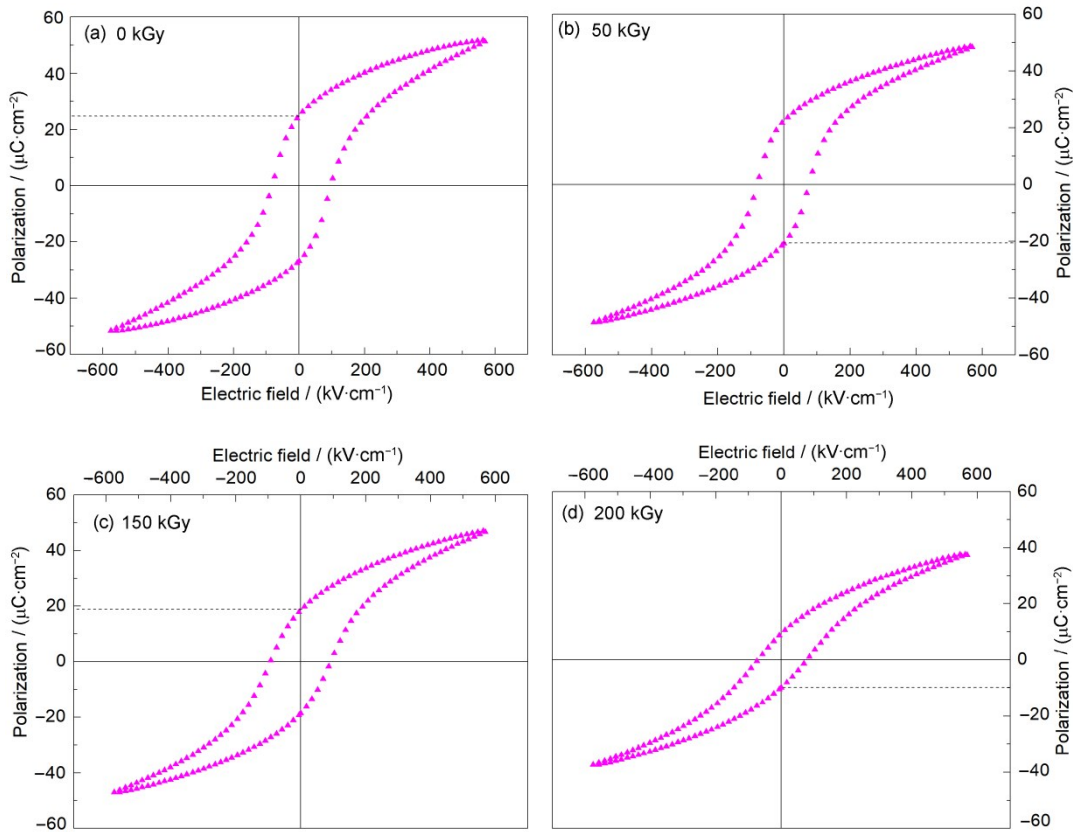


图6 不同剂量 γ 射线辐照后的BCTO铁电薄膜电滞回线图
Fig.6 Ferroelectric properties of BCTO thin films irradiated by γ ray with different doses

如图6所示,所有的BCTO薄膜在图中所示的外加电场下均显示了规则的 $P-E$ 电滞回线,回线的饱和度良好,相对于正负电场(X 轴)对称,在 ± 25 V的高电压下薄膜没有被击穿的迹象,说明薄膜和界面中存在较少的电荷缺陷,材料内部整体电场分布均匀。但是很明显,随着射线吸收剂量的增加,回线的矩形性逐渐变差,辐射后的薄膜铁电性显著降低,剩余极化 $2Pr$ 随着吸收剂量的增加而减小。图6(a)中吸收剂量为0 kGy时 $2Pr$ 为 $51.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,随着吸收剂量增加到50 kGy、100 kGy及150 kGy(分别对应图6(b)、(c)、(d))时, $2Pr$ 相应地下降到 $43.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $37.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $23.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。薄膜铁电性下降的原因主要有以下几方面:一是因为 γ 射线具有巨大能量,它的辐射造成原子能量的沉积,进而引起薄膜微应变的增加;二是因为 γ 射线在轰击薄膜时与其原子中的一个电子相互作用,当电子获得能量后会从周围势能场的约束中分离出来,成为自由电子。同时,由于电子的逸出,电子壳层出现空位,这样就形成一个电子-空穴对,形成的电子-空穴则会对薄膜造成不同的影响,期中包括铁电性能的降低^[26-27]。事实上,测试的结果也显示了辐射对BCTO薄膜铁电性造成的负面影响。

2.5 漏电流性能分析

漏电流是铁电薄膜中普遍存在的问题,是影响薄膜应用的一个重要因素,尤其当薄膜的尺寸很小或达到纳米级时,漏电流是造成铁电失效的主要原因之一。对MFM构型的铁电薄膜,其电导为式(2)。

$$I/G = I/G_s + I/G_f + I/G_i \quad (2)$$

式中: G_s 代表上下表面的电导; G_f 代表薄膜的电导。

从公式(2)可以看到,铁电薄膜的漏电流机制主要分两种:界面传导和体传导。由于本文所有薄膜的上、下电极均为Pt,说明薄膜之间漏电流差异与电极表面无关,而与之相关的是薄膜自身,所以,体传导是影响薄膜漏电流行为的主要因素。图7为接收不同剂量 γ 射线辐照的BCTO铁电薄膜在偏压为 ± 10 V的条件下测得的漏电流特性曲线。从图7中可以观察到,所有的薄膜均显示了相似的漏电流行为,由于上下电极相同,在正负偏压下均呈现了基本对称。同接受吸收剂量为0 kGy的薄膜相比,辐照后的薄膜漏电流密度有所增大。当吸收剂量从0增大到50 kGy、100 kGy,直至150 kGy时,漏电流密度

从 $0.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 分别增大到 $1.4 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $7.2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。理论上,薄膜的漏电流同剩余极化应该是统一的,大的剩余极化是由于漏电流降低引起的,换句话说,大的漏电流阻止了大的剩余极化的显示,从这一点来看,图6和图7的结论是一致的。虽然薄膜受到射线辐照使得原子内部电子逸出,电子壳层出现空位,形成电子-空穴对,在某种程度上增大了漏电流,但是由于接受 γ 射线辐照,电容电阻增大,晶界势垒变大,薄膜可以提高耐压能力,漏电流密度保持在低水平状态,同时, γ 射线拥有巨大的能量破坏了晶粒的完整性使其晶粒度减小,小粒堵塞漏电流通道,从而在一定程度上又缓解了漏电流。

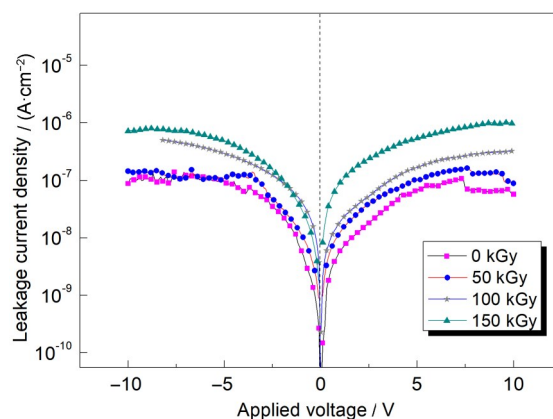


图7 不同剂量 γ 射线辐照后的BCTO铁电薄膜漏电流曲线
Fig.7 Leakage current density curves of BCTO thin films irradiated by γ rays with different doses

2.6 抗疲劳性能分析

铁电薄膜具有的疲劳退化失效是影响存储器可靠性与稳定性的重要因素。通常要求铁电存储器的抗疲劳次数达到 10^{12} 次以上,达到无限寿命要求的理想存储器则需经受至少 10^{15} 次的极化翻转^[28]。但在实际应用中有些铁电薄膜的样品在极化翻转 10^{10} 次后就会出现疲劳现象。图8为BCTO铁电薄膜在接受不同剂量 γ 射线辐照后在 ± 5 V偏压、100 kHz条件下测试得到的抗疲劳特性曲线。可以看到,图中大部分的铁电薄膜在极化翻转 10^{12} 次后剩余极化没有出现大幅度的下降,表现了优秀的抗疲劳性。只有吸收剂量达到150 kGy时,铁电薄膜显现了轻微的疲劳,剩余极化从最初的 $10.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,降低约8.5%,相比之下,其他接受了 γ 射线辐照的BCTO薄膜没有显示明显的疲劳性。铁电薄膜的疲劳性的产生通常是由于薄膜内部存在缺陷,其中射线辐照引起的电子-空穴对,在某种程度

上增加了薄膜的疲劳性。

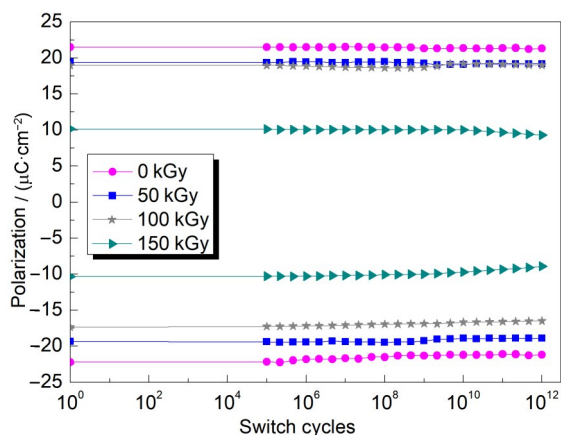


图8 不同剂量 γ 射线辐照后的BCTO铁电薄膜抗疲劳特性曲线

Fig.8 Anti-fatigue characteristics of BCTO thin films irradiated by γ ray with different doses

3 结论

(1)掺Ce的BCTO在700 °C空气氛围下退火20 min得到具有单一的铋层状钙钛矿结构的铁电薄膜。X射线衍射结果显示,不同剂量的 γ 射线辐照后薄膜的晶体结构没有改变,只是薄膜取向发生了变化。

(2)同辐照前相比,薄膜表面原本致密、无裂纹、随机分布的不规则形状晶粒逐渐变得接近规则的椭球状;辐照后的薄膜铁电性降低,剩余极化 $2Pr$ 随着射线吸收剂量的增加而减小,在外加测试电场为600 kV/cm时, $2Pr$ 从未接受辐照的 $51.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到吸收剂量为150 kGy时的 $23.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

(3) γ 射线辐照在一定程度上增大了薄膜的漏电流密度,当吸收剂量从0增大到150 kGy时,漏电流密度从 $0.9 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 增大到了 $7.2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$;疲劳测试表明,在经历 10^{12} 次开关极化循环后BCTO薄膜的剩余极化均没有大幅度下降,只有当射线吸收剂量达到150 kGy时薄膜的剩余极化从最初的 $10.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,说明铁电薄膜本身虽具有一定的耐辐射性能,但是随着吸收剂量的增加薄膜的各种性能还是会受到不同程度的影响。

作者贡献声明 王赓是本课题研究的主要执行人,主导完成实验设计、数据分析及论文写作;高春香参与实验设计与数据分析;张静、张跃宏进行实验与表征;徐曼指导数据分析、论文写作与修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Sakka S. History of ferroelectric materials prepared by sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022, **101**: 140-175.
- 2 Kweon S H, Kamada Y, Harada T, *et al.* Bias-free photoelectrochemical water splitting driven by large photopotential of epitaxial (Pb,La)TiO₃ ferroelectric thin films[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, **5**: 2606-2612.
- 3 Fernandez A, Acharya M, Lee H G, *et al.* Thin-film ferroelectrics[J]. Advanced Materials 2022, **34**: 2108841.
- 4 Scott J R. The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory application[J]. Ferroelectrics Review, 1998, **1**: 1-129.
- 5 Araujo P D, Scott J F, Taylor Q W. Ferroelectric thin films [M]. Amsterdam: Gordon and Breach, 1996.
- 6 吴锦雷, 吴全德. 几种新型薄膜材料[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 20.
WU Jinlei, WU Quande. Several new film materials[M]. Beijing: Peking University Press, 1999: 20.
- 7 干福熹. 信息材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 35.
GAN Fuxi. Information materials[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 35.
- 8 Wilson S A, Jourdain R P J, Zhang Q, *et al.* New materials for micro-scale sensors and actuators: an engineering review[J]. Materials Science and Engineering R-reports, 2007, **56**(1/2/3/4/5/6): 1-129. DOI: 10.1016/j.mser.2007.03.001.
- 9 Setter N, Damjanovic D, Eng L, *et al.* Ferroelectric thin films: review of materials, properties, and applications[J]. Journal of Applied Physics, 2006, **100**(5): 051606. DOI: 10.1063/1.2336999.
- 10 Scott J F. New developments on FRAMs: [3D]structures and all-perovskite FETs[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, **120**(1/2/3): 6-12. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.02.047.
- 11 Hirooka G, Noda M, Okuyama M. Proposal for a new ferroelectric gate field effect transistor memory based on ferroelectric-insulator interface conduction[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2004, **43**(4B): 2190-2193.
- 12 Zhu H F, Zhao Y Y, Ouyang J, *et al.* Achieving a record-high capacitive energy density on Si with columnar nanograined ferroelectric films[J]. ACS Applied

- Materials Interfaces, 2022, **14**: 7805-7813.
- 13 马秀良. 铁电材料或可实现超高密度信息存储[J]. 人工晶体学报, 2016, **45**(2): 545.
MA Xiuliang. Ferroelectric materials may realize ultra-high density information storage[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, **45**(2): 545.
- 14 Wu D, Li A D, Ling H Q, *et al.* γ -ray irradiation effect on hysteresis symmetry and data retention of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt thin-film capacitors[J]. Applied Physics A, 2001, **73**(2): 255-257. DOI: 10.1007/s003390100905.
- 15 Yoel A, Michael P E P, Kokate M V, *et al.* Effect of gamma rays irradiation on ferroelectric phase transition and domain defect interaction in lead meta niobate single crystal[J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, **407**(4): 576-580. DOI: 10.1016/j.physb.2011.10.034.
- 16 Medhi N, Nath A K. Gamma ray irradiation effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of Barium titanate ceramics[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, **22**(9): 2716-2722. DOI: 10.1007/s11665-013-0569-0.
- 17 Wen Z, Wu D, Zhu J T, *et al.* Effects of γ -ray irradiation on ferroelectric properties of Pr and Mn co-substituted BiFeO₃ thin films[J]. Journal of Physics D: Applied Physics A Europhysics Journal, 2014, **47**: 045310-045315. DOI: 10.1088/0022-3727/47/4/045310.
- 18 Li Z, Xiao Y G, Tang M H, *et al.* A model of ferroelectric field-effect transistor after ionizing radiation[J]. Materials Science Forum, 2014, **787**: 247-255. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.787.247.
- 19 Yan S A, Xiong Y, Tang M H, *et al.* Impact of total ionizing dose irradiation on electrical property of ferroelectric-gate field-effect transistor[J]. Journal of Applied Physics, 2014, **115**(20): 204504. DOI: 10.1063/1.4878416.
- 20 Yan S A, Zhao W, Guo H X, *et al.* Impact of total ionizing dose irradiation on Pt/SrBi₂Ta₂O₉/HfTaO/Si memory capacitors[J]. Applied Physics Letters, 2015, **106**(1): 012901. DOI: 10.1063/1.4905354.
- 21 Glinšek S, Pečnik T, Cindro V, *et al.* Role of the microstructure in the neutron and gamma-ray irradiation stability of solution-derived Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films[J]. Acta Materialia, 2015, **88**: 34-40. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.028.
- 22 Yan S A, Li G, Zhao W, *et al.* Ionizing radiation effect on metal-ferroelectric-insulator-semiconductor memory capacitors[J]. Semiconductor Science and Technology, 2015, **30**(8): 085020.
- 23 Velişa G, Wendler E, Xue H Z, *et al.* Revealing ionization-induced dynamic recovery in ion-irradiated SrTiO₃[J]. Acta Materialia, 2018, **149**: 256-264. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.038.
- 24 Kao M C, Chen H Z, Young S L. Ferroelectric properties and leakage current mechanisms of Bi_{1.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films with *a*-axis preferred orientation prepared by sol-gel method[J]. Materials Letters, 2008, **62**(4/5): 629-632. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.06.023.
- 25 Nath A K, Medhi N. Effect of gamma ray irradiation on the ferroelectric and piezoelectric properties of Barium stannate titanate ceramics[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, **91**: 44-49. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.05.026.
- 26 倪凯凯, 钟向丽, 宋宏甲, 等. ⁶⁰Co γ 射线辐照对 PbZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃(111)铁电薄膜性能的影响[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2019, **41**(3): 90-96. DOI: 10.13715/j.cnki.nsjxu.2019.03.011.
NI Kaikai, ZHONG Xiangli, SONG Hongjia, *et al.* ⁶⁰Co γ -ray radiation effect in PbZr_{0.1}Ti_{0.9}O₃(111) ferroelectric thin film[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2019, **41**(3): 90-96. DOI: 10.13715/j.cnki.nsjxu.2019.03.011.
- 27 Proie R M, Polcawich R G, Cress C D, *et al.* Total ionizing dose effects in piezoelectric MEMS relays[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2013, **60**(6): 4505-4511. DOI: 10.1109/TNS.2013.2282261.
- 28 Larsen P K, Dormans G J M, Taylor D J, *et al.* Ferroelectric properties and fatigue of PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O₃ thin films of varying thickness: blocking layer model[J]. Journal of Applied Physics, 1994, **76**(4): 2405-2413. DOI: 10.1063/1.357589.