

SrBi₂Ta₂O₉ 铁电薄膜的结构与性能研究进展

Progress in the Structure and Properties of Ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films

王 文, 周 玉, 叶 枫, 贾德昌, 宋桂明, 雷廷权
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

WANG Wen, ZHOU Yu, YE Feng, JIA De-chang, SONG Gui-ming, LEI Ting-guan
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 综述了 SrBi₂Ta₂O₉ 的结构和性能研究进展, 着重阐明化学组成、结晶取向、热处理条件、使用温度对 SrBi₂Ta₂O₉ 铁电性能的影响。结果表明, 以 Bi₄Ti₃O₁₂ 作为过渡层, 采用快速热处理法, Sr/Bi/Ta = 0.8/2.2/2 时, 有助于提高 SBT 薄膜的剩余极化值, 降低矫顽场强和电流漏损。

关键词: SrBi₂Ta₂O₉; 铁电薄膜; 结构; 性能

中图分类号: TM 220 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0044-04

Abstract: The progress in the structure and properties of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films was reviewed. Special attention was focused on the effect of the chemical composition, crystal orientation, annealing conditions and service temperature on SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric properties. The results show that the SBT thin film with Sr/Bi/Ta = 0.8/2.2/2 on the Bi₄Ti₃O₁₂ buffer, prepared by a rapid thermal annealing, possesses the high remanent polarization, the low coercive field and the low loss current.

Key words: SrBi₂Ta₂O₉; ferroelectric thin films; structure; properties

在新一代不挥发铁电随机存储器(简称 FeRAM)中, 使用最多的铁电材料是 Pb(Zr, Ti)O₃ (简称 PZT) 钙钛矿材料, 但由于 PZT 与 Pt 电极交界处氧空位的存在, 使其在开关 10⁸ 次之后产生疲劳损害问题, 阻碍了铁电存储器的商品化进程。1994 年 Symetrix 公司和日本松下公司公布了 Bi 系层状结构新材料的专利^[1], 它的重要特点是经过 10¹² 次开关后, 其回线形状与起始时一样, 所以被称为几乎没有疲劳的铁电材料。1995 年 Araujo 等在 Nature 上报道了 Bi 系层状钙钛矿结构的铁电材料 SrBi₂Ta₂O₉ (简称 SBT) 具有耐疲劳特性^[2], 而且避免了 Pb 挥发所造成的环境污染和对人体的毒害。因此, 引起了科技界、产业界、军事界的极大关注^[3,4]。目前, 层状钙钛矿氧化物 SBT 已成为铁电存储器的首选材料。

1 SrBi₂Ta₂O₉ 的结构特征

Bi 系层状钙钛矿结构铁电材料的通式是 (A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻(Bi₂O₂)²⁺, 其中 m = 1~5, 例如 Bi₂MoO₆, SrBi₂Ta₂O₉, Bi₄Ti₃O₁₂, BaBi₄Ti₄O₁₅ 等, 这个系列的材料是 Aurivillius 于 1949 年发现的, 在 20 世纪 60 年代, 70 年代引起了人们的很大兴趣。20 世纪 70 年代

我国上海硅酸盐所进行了 Bi 系三层、四层结构的陶瓷烧结研究, 并用于耐疲劳、耐高温压电加速度计上。此后由于薄膜制备技术的制约限制了人们对铁电体的广泛应用, 而在 20 世纪 90 年代人们重新对这个系列材料的结构、薄膜制备、电学性能及可规模生产优质铁电薄膜的工艺技术进行了研究。虽然铋氧层的缓冲吸收使得 SBT 薄膜具有抗疲劳特性^[5], 但并不是所有的 Bi 系层状钙钛矿结构铁电材料(如 Bi₄Ti₃O₁₂)都具有抗疲劳特性。Park 等人认为这是由于金属-氧八面体的稳定性不同, 在 SBT 薄膜中, Ta-O 八面体中的氧离子比 (Bi₂O₂)²⁺ 层中的要稳定得多, 即钙钛矿相中不易有氧空位出现, 所以具有耐疲劳特性, 而在 Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜中, 氧空位无论在 Ti-O 八面体中还是在 (Bi₂O₂)²⁺ 层中都可以产生^[6], 因此容易发生疲劳。

SBT 的空间群为 A2₁am, 这种结构是非极性的, SBT 室温下属于单斜晶系, 其晶格常数为 a = 0.55306nm, b = 0.55344nm, c = 2.49839nm^[7], 对于 SBT 的晶格结构通常用正交单胞(伪四方)结构来描述^[8], 其中 a = b = 0.3895nm, c = 2.506nm, 并且单斜晶系与伪四方晶系有如下的矢量运算关系:

$$a_{tet} = 1/2 (a_{orth} + b_{orth}),$$

$$b_{tet} = 1/2 (-a_{orth} + b_{orth}),$$

$$c_{tet} = c_{orth}$$

SBT 的居里温度为 310 °C, 此外还有一个相变点, 温度为 570 °C。

对于化学组成为整比的 SrBi₂Ta₂O₉ 来说, $m = 2$, 说明 (Bi₂O₂)²⁺ 层之间含有两个钙钛矿结构单元, 也就是含有两个 Ta-O 八面体, 具体结构如图 1 所示, Sr²⁺ 被 12 个氧离子包围, Ta⁵⁺ 与六个氧离子配位, 氧离子一共有四个不同的位置, 在 O (1) 和 O (4) [O (4) 和 O (5) 有相同的位置] 中, 每个 O 都与 2 个 Ta 离子键合, O (2) 位于 Ta-O 八面体的顶端, 与 1 个 Ta 离子键合, Bi 和 O (3) 形成波浪形的铋氧层, 其中 Bi 交替位于 O (3) 平面的上侧和下侧, Bi 位置是非对称的, Bi 与 O (3) 的晶格点形成 4 个短键, 与 O (2) 形成 4 个长键^[10]。

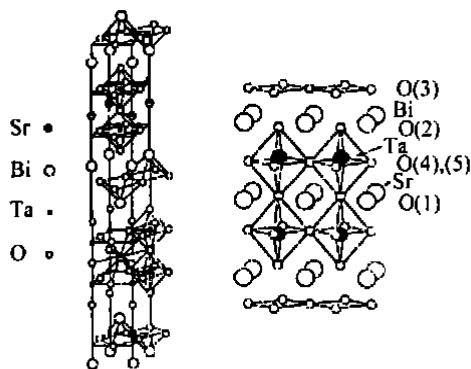


图 1 SrBi₂Ta₂O₉ 的晶体结构^[2,9]

Fig. 1 Lattice structure of SrBi₂Ta₂O₉^[2,9]

在非化学计量比时, 钽酸铋的晶格结构会发生畸变。不同文献报道的结果并不完全一样。对于用 MOD 法制备的 SrBi₂Ta₂O₉, SrBi_{1.2}Ta₂O₉, Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O_{9-x}, Sr_{0.7}Bi_{2.2}Ta₂O_{9-x} 组成的 SBT 薄膜中, 其晶格常数 a , b 值依次减小, c 值却依次增大^[11]; 对于 Sr_{1-x}Bi_{2+2x/3}Ta₂O₉ ($x = 0.0 \sim 0.5$) 组成的固溶体研究发现^[12], 随着 x 的增大, 其晶格常数 a , b , c 都在变小, 在 $x = 0.5$ 时, 有 BiTaO₄ 相产生, 居里温度在这种变化中呈升高趋势, 最高可达到 500 °C。有人认为 Bi³⁺ 取代 Sr²⁺ 位置, 产生氧离子空位, 这种空位可以导致钙钛矿层中的 Ta-O 八面体产生变形, 使居里温度升高。

SBT 薄膜的铁电性能与相组成有很强的依赖关系。Sr, Bi, Ta 的正常摩尔比为 1 : 2 : 2, 在相同工艺条件下, Bi 从 2 变为 1.6, 1.2, 0.8 的过程中形成了三种相^[13]: 焦绿石相, 钙钛矿相 (也称 SBT 相) 和类似于 Ba-Bi 氧化物的 Sr-Bi 氧化物相。其中焦绿石相相对于制备不挥发铁电存储器来说是有害的, 它的形

成是由于 Bi 的挥发 (热处理温度偏高) 和含量过低, 严重偏离了 SrBi₂Ta₂O₉ 的化学组成; 只有钙钛矿相具有铁电性。Tanala 等人认为钙钛矿相 SrBi₂Ta₂O₉ 在结晶过程中, 先经历了类萤石结构^[14,15], Lee 等人通过计算得到类萤石结构的 SBT 其晶格常数为 0.535nm。

2 SrBi₂Ta₂O₉ 铁电性能研究

2.1 化学组成对铁电性能的影响

化学组成的变化可以使 SBT 的晶格结构发生畸变或者产生第二相, 进而影响材料的铁电性能。有人专门研究了 Bi 含量过量时, SBT 铁电薄膜的剩余极化值 (P_r) 和矫顽场强 (E_c) 的变化趋势^[16,17], 如图 2 所示。当 Bi 过量从 0% 到 50% 时, SBT 与过量的 Bi 形成固溶体, 使晶粒尺寸增加, 并且增强了薄膜 a - b 平面的结晶取向, 从而使铁电薄膜的电学性能有相当大的改善。Bi 含量过量 30% ~ 50% 时无论是结晶取向还是晶粒大小都可以得到优化, 在此范围内 SBT 的漏电流低于 10^{-9} A/cm², $2P_r$ 超过 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 当铋含量超过 50% 时, Bi₂O₃ 作为第二相出现, 导致漏电流增大, 铁电性能受到损害。

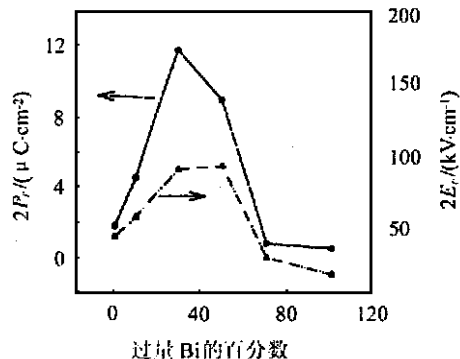


图 2 Bi 含量对 SBT 的 P_r 和 E_c 的影响

Fig. 2 Bi content dependence of the P_r and E_c

Hase 系统地研究了 Sr 含量减少时对铁电性能变化的影响^[18], 如图 3 所示。在 Sr/Bi/Ta = $x/2/2$ 中, x 从 1 降低到 0.4 (间隔 $\Delta x = 0.1$), 其中 x 从 1 变到 0.8 的过程中, 促进了晶粒长大抑制了孔隙, 因而剩余极化值变大, $x = 0.8$ 时, 剩余极化值最大, 为 $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 当 Sr 含量从 0.8 减小到 0.4 时, 剩余极化值呈降低趋势, 这是由于 Sr 的减少使膜的取向发生变化, 并且有 BiTaO₄ 相产生, 进而使所得到的膜中晶粒体积变小, 孔隙增大。但从耐疲劳特性而言, Sr 含量降低, 促使缺陷密度升高, 因而越易产生疲劳。

通常认为 Sr/Bi/Ta = 0.8/2.2/2 是制备 SBT 的

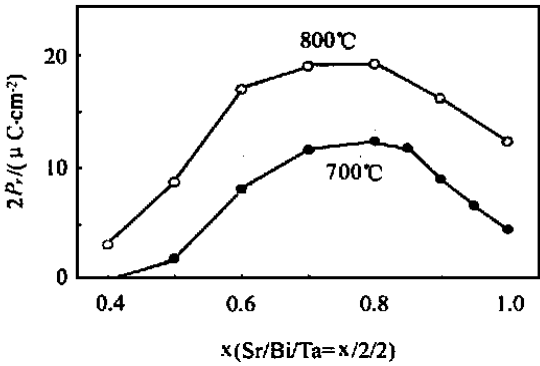


图 3 Sr 含量对 SBT 的 P_r 的影响

Fig. 3 Sr concentration dependence of the P_r

最佳配比^[16,19]，其 $2P_r$ 值可达到 $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (700 成膜, 电压为 5V) 和 $18\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (800 成膜, 电压 5V)，而且在脉冲作用下的耐疲劳特性也较好，其原因在于这种组成配比下铋氧层和 Ta-O 八面体发生了显著变形^[20]。此外，由于 Sr, Bi, Ta 三种前驱物相互之间形成配合物的能力不同，所以在用溶液法制备 SBT 时，加入物质的先后顺序不同，SBT 薄膜的结晶取向也不同。已有研究表明^[11]，当三种物质同时溶解在一起时，容易先形成 $\text{SrBi}_2(\text{OR})_8$ (R= 烷基)，所得的 SBT 膜为随机取向，但是 Sr 盐和 Ta 盐先溶解在一起，然后再加入 Bi 盐时，Sr 和 Ta 先形成类似于 $\text{BaTi}(\text{OR})_6$ 的双醇盐化合物，使最后烧结的薄膜具有 c 轴择优取向。

2. 2 衬底及电极对 SBT 薄膜结晶取向和铁电性能的影响

在钽酸锶铋的晶体结构中，沿着 c 轴插入钙钛矿之间的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层没有参与材料的铁电性能，铁电极化矢量基本位于 a-b 平面内，在此平面内的钙钛矿层是连续的，所以薄膜的铁电性具有各向异性，因此铁电性能（即剩余极化，矫顽场强，介电常数等）参数的大小强烈地受薄膜取向的影响，而基底材料、所镀电极、热处理方式又直接关系到薄膜的结晶取向。

2. 2. 1 Pt 薄膜结晶取向对 SBT 铁电性能的影响

Pt 薄膜的结晶取向不同，导致 SBT 薄膜的择优结晶取向也不同，最终所得的铁电性能结果也不同。实验研究表明，在室温，600，700 于 $\text{MgO}(100)/\text{Si}(100)$ 基片上溅射一层 Pt 薄膜^[21]，然后再用 PLD 法溅射 SBT 薄膜，随着温度升高，SBT 薄膜的 c 轴取向程度增加， P_r 和 E_c 值都在降低，而随机取向的多晶膜，显示了最大 P_r 的值，也显示了最高的 E_c 值。具体对比结果列在表 1 中。

此外，Pt 作为铁电材料的标准电极，虽然具有高度抗氧化性，并且与伪四方结构的 SBT 有相同的晶

表 1 薄膜结晶取向和铁电性能的关系

Table 1 Crystal orientation dependence of the ferroelectric properties of thin films

热处理温度	室温	600	700
Pt 薄膜的择优结晶取向	(111)	(111) 和 (200)	(200)
SBT 薄膜的择优结晶取向	强峰: (115) 弱峰: (008), (200)	强峰: (004), (006), (008) 弱峰: (115)	只有 (004), (006), (008)
$P_r/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	5.5	3.2	1
$E_c/\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	72	64	22

格常数，但也存在一些问题，主要是在 SBT 电容器集成过程中，Pt 与基片的粘附性不好，很容易剥落^[22]。Nasu 等人指出把 Pt 溅射到 Ti/SiO₂/Si 基片上，经过 300 处理后，Pt 与氧化硅可以结合得很好，其中 Ti 以 TiO_x 的形式存在于 Pt-SiO₂ 交界面上，而在室温溅射的 Pt 薄膜中，Ti 以 TiO_x 的形式扩散到 Pt 薄膜上，且不能与 SiO₂ 很好结合，用划痕实验对粘附性进行了评价，如表 2 所示。

表 2 划痕实验结果

Table 2 Adhesion evaluation results by scratch test

基片组成	Pt 剥落时的临界力/N	
	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	SBT/Pt/Ti/SiO ₂ /Si
室温	2.96×10^{-3}	4.59×10^{-4}
300	3.03×10^{-3}	1.23×10^{-3}

2. 2. 2 衬底对 SBT 结晶取向的影响

有人在下列单晶基片上直接沉积 SBT 薄膜，如伪立方晶格常数为 0.3793nm 的 (100) LaAlO₃ (简称 LAO)，伪立方晶格常数为 0.3607nm 的 (200) YSZ (氧化钇-稳定的氧化锆)，立方晶格常数为 0.3905nm 的 (100) STO (SrTiO₃)，它们与 SBT 薄膜的失配值分别为 3%，6%，0.4%^[23]。在 650 SBT 薄膜沉积于上面三种单晶基片上时，SBT 薄膜的择优结晶取向分别为 (h00)，(h00)，(00l)；而在 780 下，于 LAO 基片上沉积 SBT 薄膜时，其择优取向为 (00l)。可见，SBT 薄膜的取向不仅与基片取向有关，也与热处理时的条件有关，这个结果与其它文献的报道也是一致的^[24]。

2. 2. 3 BTO 过渡层对 SBT 铁电性能的影响

Bi₄Ti₃O₁₂ (简称 BTO) 也是 Bi 系层状结构中的一员，其结构与 SBT 相似，因此可以作为 SBT 的晶种，而且对 SBT 的铁电性能没有损害。BTO 作为过渡层时，如果形成 SrBi₂Ta₂O₉-Bi₃TiTaO₉ 固溶体，将有助

于提高 SBT 的剩余极化值^[25]。BTO 的存在增强了 SBT 的择优取向从而提高了铁电性能^[26]，如表 3 所示，热处理温度从 600 升高到 700 时，介电常数降低，表明低介电常数的交界层起了主要作用，在 750 介电常数增加，这是由于薄膜中的晶粒尺寸 (350nm) 增大占了主要作用，此外，热处理温度升高，晶粒尺寸的增大和致密度的增加，使薄膜中的缺陷数目降低，因而损耗因子降低，这对降低铁电薄膜的介电漏损将起很大作用。

表 3 热处理温度不同时，在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上 Bi₃Ti₄O₁₂ 作为过渡层的 SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜的性能

Table 3 Properties of SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ thin films deposited on Bi ₃ Ti ₄ O ₁₂ buffered Pt/Ti/SiO ₂ /Si substrates at different annealing temperatures						
热处理温度 /	$I_{(200)}/I_{(115)}$	晶粒大小 / nm	ϵ	$\tan \delta$	$2Pr / \mu C/cm^2$	$Ec / kV/cm$
600	0.56	200	460	0.042	18.6	88
650	1.63	220	446	0.03	27.6	80
700	0.69	230	336	0.027	31.8	82
750	0.68	350	430	0.026	52.6	72

3 结论

对于 SBT 的研究，人们已做了大量研究工作，但也存在下面一些问题：SBT 薄膜的结晶温度高使其在大规模集成电路中的应用受到阻碍；SBT 薄膜的铁电性能对制备方法、工艺过程、工艺温度等条件都很敏感，因此采用稳定的工艺条件制备出性能稳定的铁电薄膜是必要的；此外，对于 SBT 的耐疲劳机理也是人们研究的热点。这些问题的解决对于 SBT 的实际应用和理论研究都将起到巨大的推进作用。

参考文献

[1] 罗维根，丁爱丽．无机材料学报，1996，11（1）：19-22.

[2] A P Araujo, J D Cuchlaro, et al. Nature, 1995, 374（13）：627-629.

[3] D J Talor , R J Jones, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68（16）：2300-2302.

[4] 杨平雄，邓红梅，郑立荣．物理学报，1997，46（7）：1449-1455.

[5] 杨平雄，郑立荣，林成鲁．科学通报，1997，42（2）：220-222.

[6] B H Park, S J Hyun, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74（13）：1907-1909.

[7] B A David, R John, G Thompson, R L Withers. Acta Cryst, 1992, B（48）：418-428.

[8] J S Lee, H H Kim, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73（2）：166-168.

[9] P R Graves, G Hua, et al. Journal of solid state chemistry,

1995, 114: 112-122.

[10] J Robertson, C W Chen, et al. Appl Phys Lett, 1996,（69）：1704-1706.

[11] T Hayashi, H Takahashi, et al. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 4952 - 4955.

[12] Y Toril, K Tato, et al. Journal of materials science letters, 1998, 17（10）：827-828.

[13] M A Rodriguez, T J Boyle, et al. J Mater Res, 1996, 11（6）：2282-2287.

[14] M Tanala, K Watanabe, et al. Materials research bulletin, 1998, 33（5）：789-794.

[15] J S Lee, H J Kwon, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74（18）：2690-2692.

[16] T Noguchi, T Hase, Y Miyasaka. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 4900-4904.

[17] T C Chen, T Li, X Zhang, S B Desu. J Mater Res, 1997, 12（6）：1569-1575.

[18] T Hase, T Noguchi, K Amanuma, Y Miyasaka. Integrates Ferroelectrics, 1997, 15: 127-135.

[19] T Hase, T Noguchi, K Takemura, Y Miyasaka. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5198-5202.

[20] Y Shimakawa, Y Kubo, Y Nalagawa, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74（13）：1904-1906.

[21] S B Desu, D P Vijay, et al. Appl Phys Lett, 1996, 69（12）：1719-1721.

[22] T Nasu, M Kibe, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 4144-4148.

[23] C S Bang, J Y Son, Q X Jia. Appl Phys Lett, 1998, 72（6）：665-667.

[24] K Ishikawa, N Nukaga, H Funakubo. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 258-260.

[25] S B Desu, P C Joshi, X Zhang, S O Ryu. Appl Phys Lett, 1997, 71（8）：1041-1043.

[26] G D Hu, J B Xu, I H Wilson, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74（24）：3711-3713.

收稿日期：2000-08-04

作者简介：王文（1973-），女，博士生，主要从事电子材料的制备及性能研究，联系地址：哈尔滨工业大学材料学院 433 信箱（150001），E-mail: ce921@hope.hit.edu.cn.

* * * * *

（上接第 39 页）

基金项目：自然科学基金资助项目（59773004；59833110）

收稿日期：2000-03-20

作者简介：梁志勇（1965-），博士，教授，现在北京航空航天大学材料科学与工程学院工作，北京市科技新星入选者，兼任北京聚合物基复合材料技术实验室副主任，主要研究方向有复合材料低成本制造技术，LCM 工艺技术，复合材料计算机模拟仿真技术等，发表文章 50 余篇，联系地址：北京航空航天大学 104 教研室（100083）。