

# 存储器用铁电薄膜及电极材料的研究\*

刘治国<sup>†</sup> 李爱东 吴迪 朱信华 闵乃本

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 铁电体独特的自发极化双稳性质和非线性光学性质使其在光电子器件中得到广泛应用. 为了实现器件的小型化和与微电子、光电子工艺兼容, 铁电薄膜已成为一个研究热点. 自发极化的大小和取向以及外电场、缺陷和铁电薄膜/电极界面与自发极化的交互作用决定了铁电薄膜的性质和服役行为. 文章以铁电存储器和光电子器件应用为背景, 选择了具有重大应用前景的  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT)、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) 和  $\text{LiNbO}_3$  (LN) 铁电薄膜以及相关的  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Co})\text{O}_3$  (LSCO) 和  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) 等电极材料为研究对象, 研究了缺陷电荷和电畴的交互作用和它们在交变外电场中的动力学行为, 探明了铁电薄膜疲劳现象的物理本质; 从晶格结构与缺陷的观察研究入手, 探索了材料铁电性质的起源和优化材料铁电性质的途径; 从铁电薄膜/电极界面结构与性质的研究入手, 寻找更有效、更稳定的电极材料与结构, 从而为器件应用打下了基础; 在研究外电场对铁电薄膜生长机制影响的基础上, 找到了利用外电场调控铁电薄膜结构的新途径, 发展了新的、与半导体器件和光电子器件工艺兼容的制膜方法.

**关键词** 铁电薄膜, 自发极化, 导电氧化物电极, 疲劳特性

## Ferroelectric thin films and electrodes for random access memories

LIU Zhi-Guo<sup>†</sup> LI Ai-Dong WU Di ZHU Xin-Hua MIN Nai-Ben

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** Ferroelectrics possess spontaneous polarization which can be switched by applying an electric field; this property can be used to produce random access memories. Some ferroelectrics have large nonlinear optical coefficients and strong electro-optical effects, which may be exploited in opto-electronic and optical communication devices. In this work ferroelectric  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$  films of the perovskite structure as well as related perovskite  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Co})\text{O}_3$  and  $\text{LaNiO}_3$  electrode films were studied, and the interaction between defect charges and domain walls and their dynamic behavior in an ac electric field investigated to elucidate the mechanism of the fatigue phenomenon. Studies on the lattice structures and defects of the films by high resolution transmission electron microscopy and Raman scattering measurements were made to find a way to optimize the electrical properties. The microstructure and properties of film/electrode interfaces were also studied, from which the optimal film/electrode combinations for memory applications were proposed. The growth mechanism of ferroelectric thin films in an electric field was investigated both experimentally and theoretically, and a technique to control the growth texture by using an electrical field was developed.

**Keywords** ferroelectric thin films, spontaneous polarization, conductive oxide electrodes, fatigue characteristics

\* 国家自然科学基金(批准号 59832050)、国家高技术研究发展计划(批准号 715-014-0020)、国家重点基础研究发展计划(批准号 G1998061405)资助项目

2006-06-12 收到初稿, 2006-10-17 收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: liuzg@nju.edu.cn

## 1 前言

铁电体是这样的晶体,存在自发电极化,且自发电极化有两个或多个可能的取向,在电场的作用下,其取向可以改变.极化强度和外加电场之间呈非线性的电滞回线.铁电体同时具有压电、热释电、电光、声光、光折变和非线性光学效应,因而在微电子和光子学领域获得了大量应用<sup>[1]</sup>.在很多情况下,器件的微型化和集成化需要将铁电体制成厚度数十纳米到数十微米的薄膜,这就是铁电薄膜.

利用铁电薄膜的自发极化的双稳性存储信息制造非挥发铁电随机存储器是其中的研究热点.但是,铁电薄膜的疲劳问题,即多次翻转后剩余极化下降的现象,严重影响了铁电存储器的使用寿命,制约了铁电薄膜的商业应用.新型层状钙钛矿铁电薄膜 BLT 和 SBT 是被广泛看好的铁电存储器材料,理解它们的疲劳机制是材料研究的关键.从微结构入手,研究薄膜性能并对薄膜制备工艺的改进提出建议,是获得高质量薄膜的有效途径. PZT 虽然是最广泛的铁电材料,但 PZT 和金属电极构成的铁电存储器有严重的疲劳问题,这影响了器件的使用寿命.改善 PZT 的疲劳特性是其商业化迫切需要解决的问题.另一方面,寻找新的更有效和更稳定的电极,可为解决疲劳问题提供新的思路.很多实际应用需要利用晶体的各相异性,这就需要沉积的铁电薄膜必须为单晶膜或择优取向膜,在特定衬底上生长特定取向的薄膜是一个挑战.

文本将从以上几个方面出发,介绍 BLT、SBT、PZT 和 LN 等铁电薄膜及其配套的 LSCO、LNO 和 SRO 等导电氧化物的制备、结构和性能.通过电性能和微结构表征,我们不仅解释了实验现象,同时对改进薄膜性能提出了建议,而且还发展了一些新的制备工艺.

## 2 实验

本文中的铁电薄膜和电极材料采用化学溶液沉积法、激光脉冲沉积法、金属有机物分解法或溶胶凝胶法制备,具体制备过程见文献.本文采用 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱和高分辨电子显微术(HR-TEM)技术分析薄膜的结构,采用综合铁电测试系统测量薄膜的电滞回线和抗疲劳性能.

## 3 结果与讨论

### 3.1 BLT 薄膜的制备、铁电性质和抗疲劳机理的研究

1999 年,韩国科学家 B. H. Park 等人首次在 Nature 报道了一种新的层状钙钛矿结构的铁电薄膜 BLT.它不仅剩余极化较大,矫顽场较低,而且有优良的抗疲劳特性,是理想的铁电存储器材料,在该领域引起了轰动,但他们未能对该材料优良性质的机制给予解释<sup>[2]</sup>.我们发展了一种制备 BLT 薄膜的化学溶液沉积方法.该方法简单实用,无需真空设备,采用价格便宜、性质稳定的试剂为原料,适合制备大面积薄膜,易于向工业化生产转化.我们在 2000 年首次报道用化学溶液沉积方法在低于 700°C 的合成温度下获得了高质量的 BLT 薄膜,并且首次发现 BLT 的疲劳特性和使其极化翻转的外加电场的大小和频率密切相关<sup>[3]</sup>.如图 1 和图 2 所示,在小于 200 kV/cm 翻转电场下,随着翻转次数增加,薄膜的非挥发极化表现出明显的下降,并且电场越小,极化下降越快.同时,随着脉冲频率的降低,薄膜越来越快地进入疲劳过程.当脉冲周期为 1 Hz 时,仅仅 1000 次翻转后极化就开始下降.我们认为空间电荷在铁电畴壁处聚集,使电畴钉扎而不能翻转是造成极化下降的主要原因,因此强电场可以有效地驱散 BLT 薄膜中畴壁处聚集的空间电荷,使得铁电畴解脱钉扎重新翻转,从而改善疲劳性能.而在低频下,空间电荷有足够的扩散时间,可以赶上移动的畴壁,使之被拖住造成疲劳.根据以上结果,我们提出如下的物理模型:BLT 的畴壁可移动性由两种相互竞争的因素决定,即缺陷电荷例如氧空位聚集于畴壁使之钉扎和畴壁在外场协助下解脱钉扎,薄膜是否疲劳取决于两种因素的相对速率.

我们还系统地研究了 BLT 薄膜晶格结构和稳定性随 La 含量的变化,报道了 La 部分替代 Bi 导致低频声子模的明显软化<sup>[4]</sup>.这表明导致铁电性的钛氧八面体畸变被弱化,使得 BLT 薄膜的矫顽场降低.通过对钙钛矿层中 A 位原子振动模式的分析,证实了 La 原子取代 A 位 Bi 原子而不是铋氧面中的 Bi 原子.以上结果还解释了 Sm、Nd 原子取代的 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 有更大的剩余极化这个实验事实,并预言了它们的居里温度比 La 取代的薄膜要高,这一结果在 Bi<sub>3.15</sub>Nd<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 薄膜中得到证实.

### 3.2 SBT 的结构、缺陷和铁电性质

SBT 是近年来备受关注的存储器用铁电薄膜,

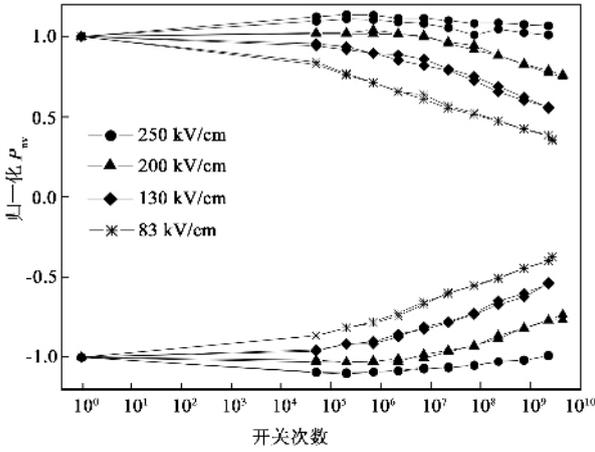


图1 BLT 薄膜疲劳行为的电场依赖性

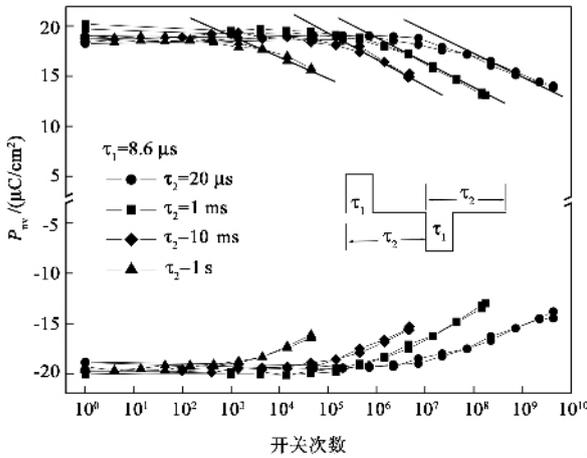


图2 BLT 薄膜疲劳行为的频率依赖性

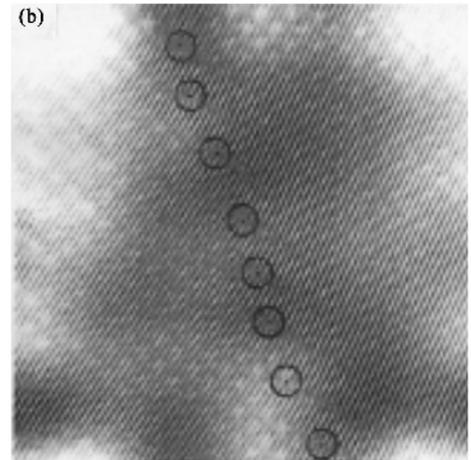
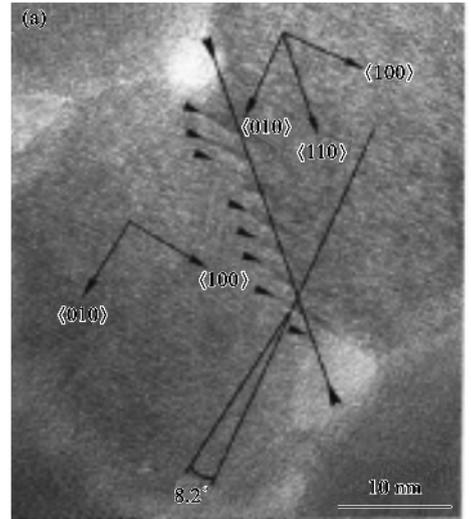


图3 SBT 薄膜小角晶界上的位错分解

为了获得较大剩余极化、较小矫顽场和较长疲劳寿命的薄膜,关键是弄清薄膜的微结构与其性质的关系并控制膜的微结构.我们通过对激光脉冲沉积制备的、具有c轴取相的SBT薄膜的HRTEM研究,观察到SBT薄膜中的晶界多为倾侧小角晶界.如图3(a)所示,首次确定了SBT薄膜晶界刃位错的伯格矢量,并观察到大量这种位错分解为不全位错和层错的直接证据,估算出层错能约为0.27-0.29 J/m<sup>2</sup>.图3(b)显示了一个典型的晶界上的位错组态.人们从实验中发现富铋缺锶的SBT薄膜具有更好的综合性能,但一直未能给出合理的解释.我们报道了过量10at% Bi的SBT薄膜中过量的Bi以插入型铋氧面的形式存在,如图4所示.因为铋氧面中Bi离子沿(100)方向的位移是SBT自发极化的主要来源,这一结果成功地解释了过量铋可以使SBT剩余极化增大的实验事实.此外,多余的铋氧面还可以松弛内应力,提高材料的抗疲劳特性<sup>[5-7]</sup>.

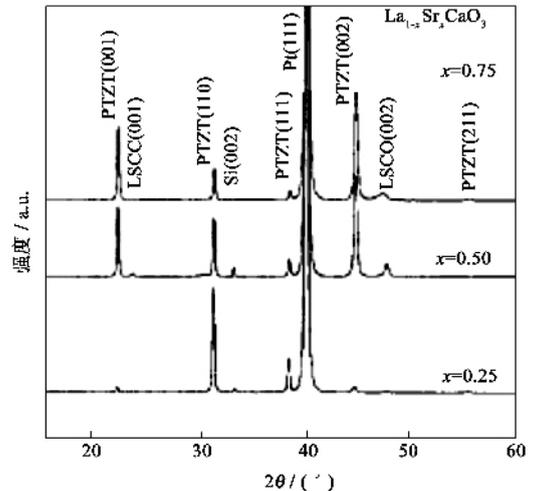


图4 PZT/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 异质结构 X 射线衍射 θ-2θ 扫描谱图

在提高材料的电学性能方面,我们在2000年发表的文章中报道了矫顽场仅为19 kV/cm的SBT薄膜,是当时报道的最好水平.在对SBT薄膜经较高

温度“印迹”(imprint)处理后的室温时效行为的研究中,发现 SBT 薄膜的矫顽场和剩余极化的不对称性随时效时间而增加并趋于饱和.这一过程甚至可以引起存储数据的丢失.我们提出这种失效现象是 SBT 用于铁电存储器前必须解决的重要问题.

### 3.3 利用导电氧化物延长集成于硅片的 PZT 薄膜疲劳寿命的方法及其机制

通常 PLD 法沉积 PZT 薄膜在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上,获得(110)衍射峰最强的多晶薄膜.我们发现在 Pt 镀层衬底上引入 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 薄过渡层后,通过改变 Sr 含量,可以调节 PZT 薄膜的取向(图 4).随着 Sr 含量的增加,薄膜从 110 方向择优生长(x=0.25),过渡到 001 方向择优生长(x=0.75).这与沉积在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的取向趋势是一致的.由于 Sr 含量为 0.75 的 LSCO 薄膜具有与 PZT 相似的钙钛矿结构,彼此间晶格参数失配较小,因此,完全(001)取向的 La<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>CoO<sub>3</sub> 底电极薄膜诱导了(001)取向 PZT 薄膜生长<sup>[8]</sup>.同理,引入 SRO、LSMO 作为过渡层在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 上可获得(111)择优取向的掺钽的 PZT 铁电薄膜<sup>[9]</sup>.因为 PZT 和上述几种氧化物过渡层都具有钙钛矿结构,且晶格参数相近,所以 PZT/导电氧化物/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 结构具有致密的晶粒和敏锐的界面.电学测量表明,引入薄的导电氧化物,PZT 薄膜显示了足够大的剩余极化值,明显降低的矫顽场和更低的漏电流密度,特别是表现出明显改进的抗疲劳性能(图 5).其抗疲劳性能和保持性能已达到满足铁电存储器应用的水平.

采用导电氧化物作为过渡层改善了铁电薄膜疲劳特性的机理如下:因为准同型相界附近 PZT 的自发极化方向为(001)或(111),具有这些择优取向的 PZT 膜中 180°畴出现的机会大大增加,从而减少了 90°畴壁带来的应力及疲劳破坏.其次,由于导电氧化物与 PZT 铁电薄膜具有共同的钙钛矿结构,界面匹配,减少了缺陷电荷在电极与 PZT 界面上的积累,减少了从电极注入到 PZT 薄膜中的空间电荷数量,进而减少了 PZT 电畴钉扎中心的形成.同时钙钛矿结构导电氧化物又具有金属导电性,与 Pt 电极接触可减少界面陷阱或电荷,保持了界面电学性质的连续性.而且这些导电氧化物有较高的化学稳定性,能够阻挡 PZT 和 Pt 之间的互扩散和界面反应.因此我们才在商业化的 Pt 镀层硅衬底上获得抗疲劳寿命和保持性能达到实用化水平的优质 PZT

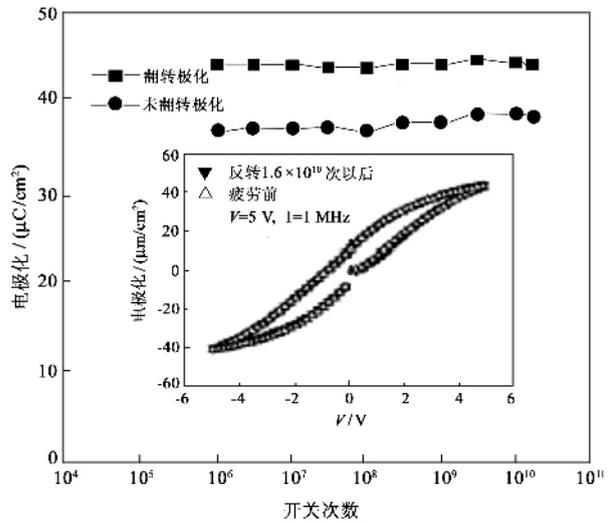


图 5 PZT/LSCO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 的疲劳特性曲线

系列的铁电薄膜.

### 3.4 导电氧化物电极材料 LaNiO<sub>3</sub>的研制和利用

LaNiO<sub>3</sub>(LNO)是一种新颖的钙钛矿结构导电氧化物材料,我们发展了制备 LNO 薄膜的 MOD 工艺,在硅片、钛酸锶(srTiO<sub>3</sub>,缩写为 STO)、熔石英等一系列衬底上制成了大面积均匀的 LNO 薄膜<sup>[10]</sup>,在 STO、LaAlO<sub>3</sub>(LAO)等单晶衬底上还可获得外延的 LNO 薄膜.我们发现薄膜热处理工艺中,氧扩散是影响 LNO 薄膜的结晶温度和导电性能的关键因素.该方法合成温度低(~530℃),可与硅集成工艺兼容,获得的薄膜具有优良的金属导电性(图 6),且电导对温度变化不敏感,这一点在电极应用上很重要.

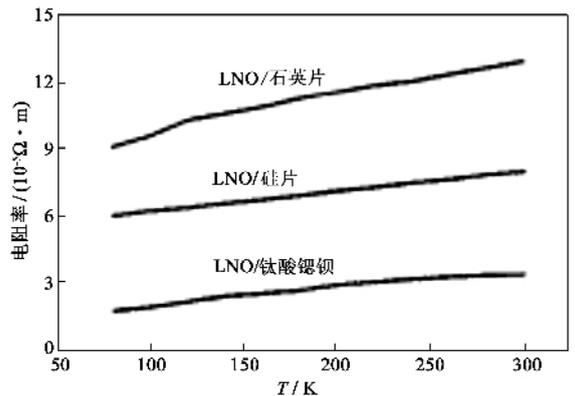


图 6 不同衬底上 LNO 薄膜的电阻率-温度曲线

另外,我们还采用 PLD 法制备了高质量的外延 LNO 薄膜<sup>[11]</sup>,对铁电薄膜/LNO 异质结也进行了广泛的研究.采用溶胶凝胶法或 PLD 法在 LNO 上沉积了一系列铁电薄膜包括 PbTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、(BaSr)

TiO<sub>3</sub>、(PbLa)TiO<sub>3</sub>、PZT、SBT 等,并系统地研究了它们的结构、铁电、介电和抗疲劳特性.由于 LNO 氧化物电极与铁电薄膜在结构上的相似性,易获得纯相的钙钛矿结构和致密均匀的晶粒,表现出优良的铁电性能,具有较高的矫顽场强(40—50kV/cm)和击穿场强(>10<sup>6</sup>V/cm).与使用传统的 Pt 电极相比,PZT 薄膜表现出明显改进的抗疲劳特性.用 PLD 方法在 LAO、STO 等单晶衬底上获得高质量的外延 PZT/LNO/LAO 多层结构,此结构具有优异的铁电性能,剩余极化达到 30μC/cm<sup>2</sup>,在将单晶膜用于铁电器件方面做了成功的探索.

### 3.5 低电场诱导铌酸锂等铁电薄膜定向生长的原理、方法和装置

考虑铁电薄膜沉积的最初阶段,一个具有电极化  $P_s$  的晶粒在电场  $E_f$  中形成,如果我们粗略地认为材料是各向同性的,单位体积中电极化对自由能变化的贡献为  $W = -P_s \cdot E_f$ .对 LN 而言,式中电极化  $P_s$  平行于晶粒的(001)方向,  $E_f$  平行于两电极间电位的梯度方向.如忽略各向异性,那些自身电极化与外电场平行的晶粒自由能较低,因而优先成核和长大,而那些自身电极化与外电场不平行或反平行的晶粒自由能较高,因而受到抑制,没有成核和长大的机会.实际上,由于晶体的介电系数是各向异性的,必须用一个二阶张量来表示,理论计算要复杂得多.对于 LN 和钽酸锂(LiTaO<sub>3</sub>,简称 LT)两种材料详细计算结果见文献[12].LN 的计算结果如图 7 所示,可见,对于 LN,电极化与外电场平行的晶粒自由能最低,因而可以用加外电场的方法来诱导 LN 膜的取向生长.而对于 LT 却不是如此,不能用加外电场的方法来诱导 LT 膜的取向生长.基于以上分析,我们设计和建立了在 PLD 制膜系统原位施加可调电场的装置,产生电场的两电极平行放置,二者相距 6—8mm.为了使激光等离子体可以输运到衬底,上电极用细不锈钢丝编制的网制成.为了获得均匀的电场,电极的直径远大于衬底的直径以及两电极间的距离.

实验结果证实了以上理论预期的正确性和装置的有效性.图 8 显示(006)衍射峰的强度随所加电压的增高而单调增加,在电压升至 110V 时,X 射线  $\theta - 2\theta$  扫描图中只有(006)衍射峰,这表明,采用这种方法已经获得了完全(001)取向的 LN 膜.该方法的优点在于:利用很低的电场一步获得完全(001)择优取向的薄膜,同时在整个膜中得到了平行一致的极化方向,从而使铁电膜的电极化和一些其他重

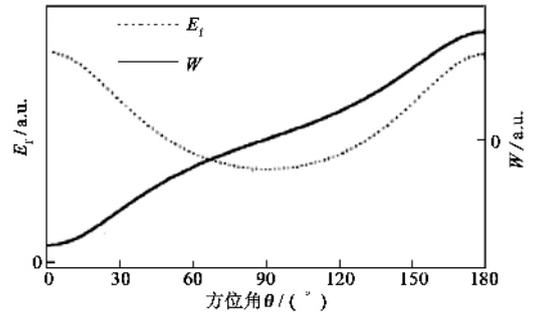


图 7 对于 LN 计算得到的  $W$  和  $E_f$  与  $\theta$  的关系

要特性,例如光学、压电、热释电等性质获得了最大程度的优化.由于这一方法的实质是利用外电场“强迫”LN 膜沿(001)方向生长,膜的取向几乎与衬底的晶格结构无关.我们已经在石英玻璃、石英晶体、硅片等衬底上利用这一技术获得了(001)择优取向的 LN 膜.对利用这一方法获得的完全(001)取向的 LN 平面光波导膜,和利用一般 PLD 制膜方法获得的 LN 平面光波导膜的波导特性进行对比,结果表明,前者的波导损耗明显低于后者[13].

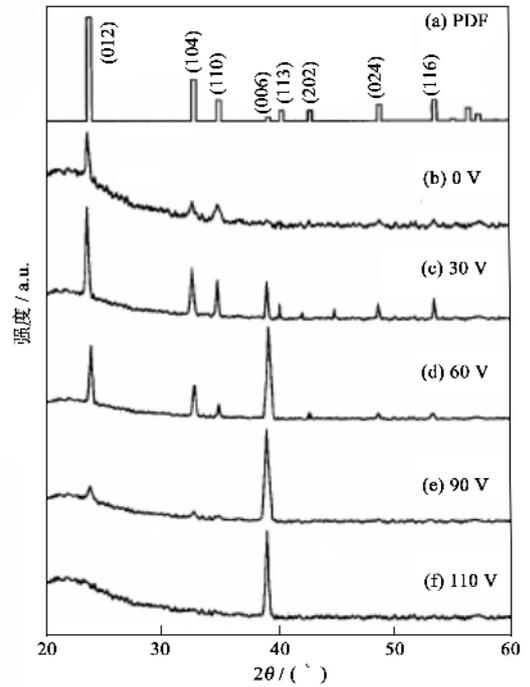


图 8 不同电压条件下在熔石英衬底上制备的 LN 薄膜的 X 射线衍射  $\theta - 2\theta$  扫描图

此方法还被推广应用于湿化学方法(如 MOD 和 sol-gel 方法)调控铋系层状铁电膜及铅系铁电膜的取向,发现原位低电场诱导退火,不仅可以调节薄膜的取向,还可以降低薄膜结晶温度,改变薄膜的晶粒尺寸和形貌.

## 4 结论

我们发展了一种简单实用的化学溶液沉积方法,用于制备 BLT 薄膜,提出空间电荷对铁电畴壁钉扎和畴壁在电场协助下解脱钉扎相互竞争的物理模型,解释了薄膜的疲劳特性.采用 HRTEM 技术对 SBT 中的晶界和畴界进行了直接观测.发现小角晶界处刃位错的分解产生的大量层错.发现薄膜中过量 Bi 以插入型铋氧面的形式存在,解释了 Bi 过量导致的剩余极化增大的现象.基于拉曼散射研究,报道了 BLT 中 La 的掺入引起铁电畸变弱化从而导致矫顽场下降.这些工作从微观上解释了 SBT 和 BLT 优良性能的起源,在此基础上对成分和结构加以改进,制备出了性能优良的 SBT 和 BLT 薄膜,性能指标达到当时报道的最好水平.

我们发展了用呈金属导电性的钙钛矿结构氧化物薄膜作为 PZT 和 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基片之间的过渡层来延长 PZT 疲劳寿命的方法,并阐明其微观机制,为 PZT 用于铁电存储器创造了条件.发明了与硅工艺兼容的 MOD 法合成 LNO 薄膜工艺和相关有机源材料,在较低的沉积温度(530℃)下,在硅片等衬底上,制成大面积具有优良金属导电性的 LNO 薄膜,推动了 LNO 在铁电存储器领域的实用化.

我们建立了在薄膜沉积过程中利用外加电场的

诱导铁电薄膜取向生长的理论、方法和装置.在硅基衬底上制备的完全(001)取向的铌酸锂薄膜具有多种均匀和优化的品质参数,例如:自发极化  $P_3$ 、非线性光学系数  $d_{33}$ 、电光系数  $\gamma_{33}$ 、介电系数  $\epsilon_{33}$  和反射系数  $n_{33}$ ,对将铌酸锂等铁电薄膜引入硅基微电子和光电子工艺从而获得新型器件有重要意义.此方法同时被推广于湿化学方法制备铁电薄膜的生长.对铁电薄膜制备科学与工艺以及将 LN 引入硅基微电子和光电子器件具有重要意义.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996
- [ 2 ] Park B K, Kang B S, Bu S D *et al.* Nature, 1999, 401 : 682
- [ 3 ] Wu D, Li A D, Zhu T *et al.* J. Appl. Phys., 2000, 88 : 941
- [ 4 ] Wu D, Li A D, Zhu T *et al.* J. Mater. Res., 2001, 16 : 1325
- [ 5 ] Zhu X H, Zhu J M, Zhou S H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 : 1345
- [ 6 ] Zhu X H, Zhu J M, Zhou S H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78 : 799
- [ 7 ] Zhu X H, Li A D, Wu D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78 : 973
- [ 8 ] Yin J, Zhu T, Liu Z G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75 : 3698
- [ 9 ] Yin J, Liu Z G, Wu Z C. Appl. Phys. Lett., 1999, 75 : 3396
- [ 10 ] Li A D, Ge C Z, Lu P *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68 : 1347
- [ 11 ] Yu T, Chen T F, Liu Z G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69 : 2092
- [ 12 ] Hu W S, Liu Z G, Feng D. J. Appl. Phys., 1996, 80 : 7089
- [ 13 ] Hu W S, Liu Z G, Lu Y Q *et al.* Opt. Lett., 1996, 21 : 946

## · 信息服务 ·



# Rensselaer

## 美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy, New York, U. S. A.

January, 2007

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics, Applied Physics, and Astronomy  
 Areas of research: Terahertz Imaging and spectroscopy, Terascale Electronics, Photonic bandgap structures, nanoelectronic quantum structures, Bio-physics, Origins of Life, Astronomy, Elementary Particles Physics. Teaching, research assistantships, and fellowships are available.

**Application** : <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

**Information** : <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

**Email** : [gradphysics@rpi.edu](mailto:gradphysics@rpi.edu)