

文章编号:1001-9014(2010)04-0248-03

Bi₂VO_{5.5} 铁电薄膜的制备及电学性质研究

张振伦¹, 邓红梅², 郭鸣¹, 杨平雄^{1*}, 褚君浩¹

(1. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;

2. 上海大学 材料研究所 分析测试中心, 上海 200444)

摘要: 利用溶胶凝胶法在 *n*-Si(100) 衬底上成功制备了钒酸铋 (Bi₂VO_{5.5}) 铁电薄膜. 利用 X 射线衍射和原子力显微镜对薄膜的微结构进行了分析, 结果表明, Bi₂VO_{5.5} 薄膜与 *n*-Si 衬底有着良好的晶格匹配并表现出高度的 *c* 轴择优取向, 晶粒大小均匀. 对薄膜电学性质的研究表明, Bi₂VO_{5.5} 薄膜具有良好的 *C*-*V* 特性, 在 ±4V 偏压下, 存储窗大于 0.4V. 当外加偏压为 3.2V 时, 漏电流密度为 $5 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$. 1kHz 下介电常数和介电损耗分别为 95 和 0.22. 这些结果说明, Bi₂VO_{5.5} 在铁电存储器方面具有较大的应用前景.

关键词: 钒酸铋薄膜; 金属/铁电薄膜/半导体结构; 溶胶凝胶; 电学特性

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A

PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Bi₂VO_{5.5} FERROELECTRIC THIN FILM

ZHANG Zhen-Lun¹, DENG Hong-Mei², GUO Ming¹, YANG Ping-Xiong^{1*}, CHU Jun-Hao¹

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. Instrumental Analysis and Research Center, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Ferroelectric bismuth vanadate (Bi₂VO_{5.5}) thin films were successfully fabricated on *n*-type Si (100) substrate by sol-gel method. The microstructures of the films were investigated by x-ray diffraction and atomic force microscopy. The results indicate that Bi₂VO_{5.5} thin films show a good match with the *n*-Si substrate and a high *c*-axis preferred orientation with a uniform grain distribution. The investigation on the electrical properties of Bi₂VO_{5.5} thin films indicates that Bi₂VO_{5.5} thin films show good capacitance-voltage characteristics, and the memory window is larger than 0.4V when the gate voltage is ±4V. The leakage current density is about $5 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ when the applied voltage is 3.2V. The dielectric constant and dielectric loss measured at 1 kHz are 95 and 0.22, respectively. All the results indicate that Bi₂VO_{5.5} thin films have potential applications in ferroelectric memory devices.

Key words: bismuth vanadate film; metal-ferroelectric-semiconductor(MFS) structure; sol-gel; electrical property

引言

铁电材料在非易失性存储器方面的应用一直受到人们关注^[1]. 近年来发展起来的铋系层状类钙钛矿材料具有良好的抗疲劳特性, 成为研究的热点. 钒酸铋 (Bi₂VO_{5.5}, BVO) 是一类单层状类钙钛矿的铁电材料, 由 (Bi₂O₂)²⁺ 层和 (VO_{3.5}□_{0.5})²⁻ 八面体层沿 *c* 轴方向交替生长形成^[2], 其中 □ 代表氧空位. 这种材料具有较低的晶化温度和较小的介电常数, 故

在铁电存储器上具有潜在的应用价值^[2,3]. 由于 BVO 沿 *c* 轴表现出铁电性, 因此制备性能良好 *c* 轴择优取向生长的 BVO 的材料显得尤为重要^[3]. BVO 薄膜制备有磁控溅射法、激光脉冲沉积法^[2] 和化学溶液沉积法^[4]. 相比较而言, 化学方法具有工艺简单、成本低廉、薄膜化学组分容易控制等优点.

通过溶胶-凝胶的方法, 成功地在 *n*-Si(100) 衬底上制备出了高度 *c* 轴择优取向生长的 BVO 薄膜, 并对 BVO 薄膜的微结构和电学性质做了研究.

收稿日期: 2009-06-13, 修回日期: 2010-02-05

Received date: 2009-06-13, revised date: 2010-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(60990312); 上海市科委重点项目(07JC14018); 国家重大科学研究计划项目(2007CB924902); 上海市重点学科(B411)

作者简介: 张振伦(1984-), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事微电子材料研究, E-mail: zhangzhenlun@126.com

* 通讯作者: pxyang@ee.ecnu.edu.cn.

1 实验

偏钒酸铵(NH₄VO₃)和硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)作为配置前驱液的原料.按照1:2的摩尔比称取后溶于一定量的醋酸中,其中Bi过量5%以补偿在退火中的损失.在混合溶液中分别加入乙二醇和乙酰丙酮来调节溶液的粘度和表面张力.经4h的充分反应和老化,最后得到浓度为0.3mol/L的前驱液.采用旋涂法和层层退火工艺在Si(100)衬底上生长BVO薄膜.旋涂速率为4000r/min,时间为20s.所得膜在快速热退火炉中热处理:200℃下预热3min蒸发掉部分有机溶剂和结晶水,接着在380℃的温度下热处理3min蒸发残余有机溶剂,最后在650℃下退火4min使薄膜晶化.重复以上步骤使薄膜达到所需厚度.热处理和退火都是在空气中进行的.

利用D/max-2200 XRD衍射仪对制备的薄膜进行XRD测试.用JSM-5610型扫描电子显微镜(SEM)测试了薄膜的厚度.薄膜的表面形貌以及粗糙度通过Dimension 3100型原子力显微镜(AFM)进行测试.为了进行电学测试,在BVO薄膜上溅射面积 $9 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ 的Pt上电极,形成了Pt-BVO-Si的金属/铁电薄膜/半导体(MFS)^[5,6]结构.薄膜的C-V特性,漏电流及C-F特性都在室温下测得.

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构与形貌分析

图1为650℃条件下退火得到的BVO薄膜的XRD衍射图谱.从图中可以看到实验制备的BVO薄膜在(002)、(004)、(006)、(008)和(0010)方向都有明显的衍射峰^[3].这表明薄膜结晶良好并且表现出c轴择优生长,与n-Si衬底有着良好的晶格匹配.根据Scherrer公式,估算出晶粒直径大约为73nm.图1插图显示的是BVO薄膜剖面的SEM照片.图中可以看出薄膜的表面基本平整,薄膜的厚度约为400nm.

图2(a)和2(b)显示的分别是650℃退火条件下,BVO薄膜的二维和二维截面图片.从图中可以看出,BVO结晶状况良好,晶粒尺寸均匀,表面没有裂纹.

从AFM图片上观察到的晶粒尺寸比用Scherrer公式估算得到的值要大,这是因为从AFM图片观察到的晶粒有可能是多个晶粒叠加得到的二次晶粒,而理论计算得到的一次晶粒.从二维的截面图可以看出,薄膜的表面起伏较小且均匀,范围在

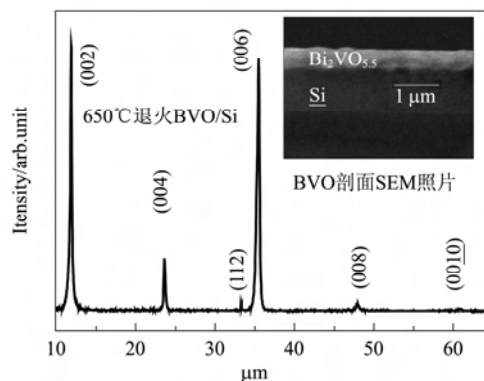


图1 650℃退火BVO薄膜的X射线衍射图(插图:BVO剖面SEM照片)

Fig. 1 XRD patterns of the BVO thin film annealed at 650°C (Inset: cross-sectional SEM images)

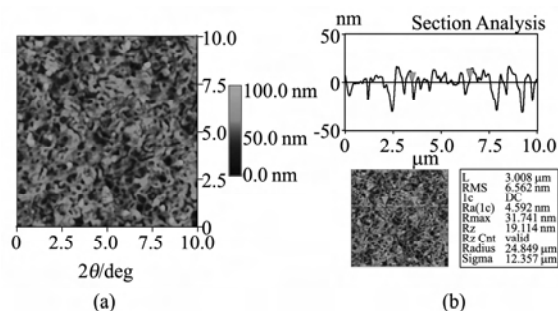


图2 650℃退火BVO薄膜的AFM形貌(a)二维图(b)二维截面图

Fig. 2 AFM morphology of the BVO thin film annealed at 650°C (a) two-dimension micrograph (b) cross-sectional AFM image

$\pm 25 \text{nm}$ 之间. AFM测得的BVO表面粗糙度是6.562nm.

2.2 BVO薄膜的电学性质

图3为650℃退火处理Pt/BVO/n-Si结构的C-V曲线以及薄膜漏电流密度与外加偏压的关系图. C-V曲线测量的频率为1mHz,所加的偏置电压范围是-4~4V,从图中可以观察到逆时针方向的C-V回滞曲线.铁电薄膜组成的MFS结构是通过铁电薄膜极化引起半导体表面电荷补偿,来实现信息存储的^[7].利用铁电极化具有一定的保持性,所存储的电容信息即使在断电的情况下仍然能够保持.极化存储型电容表现为:p型Si衬底上铁电薄膜C-V曲线为顺时针回滞^[6,7],n型Si衬底上为逆时针回滞^[5,8].实验测得的C-V曲线回滞方向符合n型Si衬底的特点.记忆窗口的大小表征的是铁电薄膜的剩余极化强度的大小^[7],BVO薄膜表现出的高度c轴取向和良好界面特性,有利于提高其剩余极化强度,进而提高记忆窗口的大小.从测得C-V曲线中可

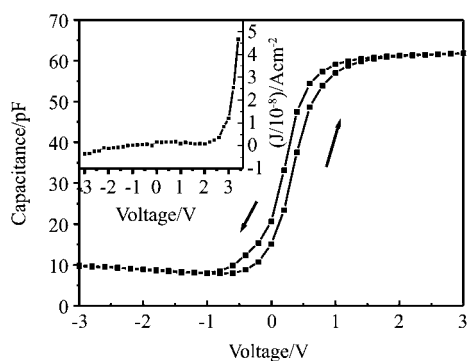


图3 Pt/BVO/*n*-Si 结构的 *C*-*V* 曲线和 *J*-*V* 曲线
Fig. 3 *C*-*V* curve and *J*-*V* curve of the Pt/BVO/*n*-Si structure

以看出, MFS 结构的记忆窗口大约为 0.42V, 这一结果和文献[6]的结果相近.

图3 插图为薄膜的漏电流密度与外加偏压的关系. 从图中可以看出, 反向偏压下, 漏电流密度随外加偏压的增大变化较小; 正向偏压下, 漏电流密度随外加偏压的增大而增大. 外加正向偏压 0~2.5V, 漏电流密度缓慢变化近似线性特征; 大于 2.5V 时, 漏电流密度迅速增大, 表现出非线性特征. 外加偏压 3.2V 时, 漏电流密度大小为 $5 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$. 常温下, 本征载流子的浓度很低, 它们对电导的贡献很小; 杂质离子电导、注入电子电导, 非本征缺陷载流子是影响膜电导的主要因素^[9]. 较小的漏电流密度可以说明, 溶胶凝胶法制备的 BVO 薄膜, 绝缘性能比较好.

图4 为 MFS 结构电容 (*C*) 和介电损耗 ($\tan\delta$) 随频率 (*f*) 变化关系. 根据半导体理论可知, MFS 结构的总电容 C_T 可近似认为是由耗尽层电容 C_D 和界面态电容 C_i 并联后再与铁电薄膜层电容 C_f 串联的值^[9]. 铁电薄膜层电容 C_f 随频率的增大而不断减小. 低频范围内, 表现出低频介电耗散特性, 这是由晶粒边界自由电荷和氧空位所引起的^[2]. 低频下, 介质中的空间电荷的极化跟不上频率变化导致低频耗散, 表现出高电容值. 随着频率的不断增大, 越来越多的界面态跟不上频率的变化, 界面态电容值将不断下降^[10]. 由实际 *C*-*f* 曲线可见, 随测试频率的增大, 电容值呈不断下降的趋势. 在 100Hz~100kHz 的低频范围内电容 (*C*) 下降的速度比较快, 在 100kHz~1MHz 较高的频率范围内电容下降速度放缓. 总的电容随频率的变化主要受到铁电薄膜电容随频率增加而下降的影响, 而界面态电容随频率变化的影响, 以及耗尽层电容也是其中的影响因素. 根据图4 得到的数据, 可以用平板电容公式来估算铁电薄膜的介电常数. 经过估算, 在 1kHz 时, 介电常

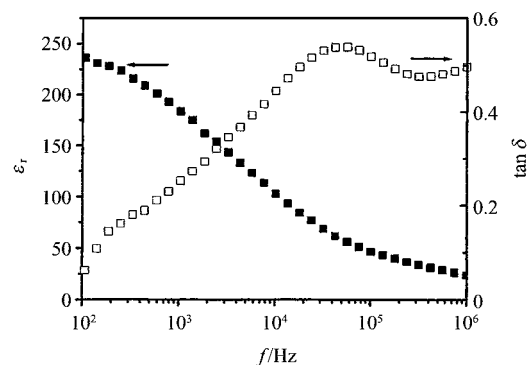


图4 MFS 结构电容 (*C*) 和介电损耗 ($\tan\delta$) 随频率变化关系
Fig. 4 Variation of capacitance (*C*) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the MFS structure as a function of frequency

数 (ϵ_r) 的值约为 95. 介电损耗随频率的升高而升高, 在频率为 100kHz 时达到峰值, 之后开始下降, 频率为 1kHz 时, 介电损耗的值为 0.22.

3 结论

用溶胶凝胶方法在 *n*-Si 衬底上生长的 BVO 薄膜具有高度 *c* 轴择优取向, 且薄膜结晶良好, 颗粒均匀. 室温下 BVO 薄膜表现出较为理想的 *C*-*V* 曲线, 外加 3.2V 偏压时, 薄膜的漏电流密度为 $5 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$. 1kHz 的测试频率下介电常数和介电损耗分别为 95 和 0.22. 作为铁电存储器的候选材料, BVO 拥有较好的研究前景.

REFERENCES

- [1] Yang P X, Carroll D L, Ballato J. Electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**:4583—4585.
- [2] Kumari N, Krupanidhi S B, Varma K B R. Dielectric, impedance and ferroelectric characteristics of *c*-oriented bismuth vanadate films grown by pulsed laser deposition [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **138**:22—30.
- [3] Tsukada K, Nagahama T, Sohma M, *et al.* Preparation of (001) and (114)-oriented epitaxial thin films of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ by a coating pyrolysis process [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**:97—102.
- [4] Guo M, Deng H M, Yang P X, *et al.* The influence of annealing temperatures on the properties of $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}/\text{LaNiO}_3/\text{Si}$ thin films [J]. *Mater. Lett.*, 2009, **63**:1535—1537.
- [5] Li W P, Zhang R, Shen J, *et al.* Evidence for ferroelectric border traps near the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$ interface through capacitance-voltage measurement [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(4):564—566.
- [6] Kumari N, Parui J, Varma K B R, *et al.* *C*-*V* studies on metal-ferroelectric bismuth vanadate ($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$)-semiconductor structure [J]. *J. Solid State Commun.* 2006, **137**:566—569.

(下转 302 页)

域网平差,一种合理的平差方案是,在区域四周选择光学影像并布设密集且均匀分布的控制点,而在区域内部则可以任意选择 SAR 影像或者光学影像,并布设少量的控制点,另外保证在区域内部有足够数量的加密点.该方案可以保证平差的顺利进行,并得到足够精度的平差结果,并可以有效避免 SAR 影像上量测控制点的困难,并使利用不同类型卫星遥感影像进行大区域测图成为可能.

4 结论

根据区域网平差的基本原理,提出了不同类型卫星遥感影像联合区域网平差的思想,建立了光束法联合区域网平差模型,并通过两组实验验证了平差模型的有效性,分析了影像组合形式以及控制点的分布、数量、精度对平差结果的影响,最后得到了以下结论:

- 利用本文建立的光束法联合区域网平差模型对不同类型卫星遥感影像进行区域网整体平差是完全可行的;
- 区域网平差是否能够成功求解,与区域网中影像的类型、数量以及组合方式无关,但与控制点的布设方案有关;
- 在区域网内影像大小不一的情况下,在范围较大的影像周围布设控制点,可以有效改善平差结果;

- 在具备良好的控制条件时,联合区域网平差可以达到较好的精度;
- 区域周边控制点的分布、数量及精度对平差结果有较大影响;
- 利用本文建立的模型可以尝试进行大面积的不同类型卫星遥感影像联合区域网平差.

REFERENCES

- [1] WANG Zhi-Zhuo. *Principles of photogrammetry* [M]. Surveying and Mapping Press, (王之卓. 摄影测量原理. 武汉: 测绘出版社), 1979. 530—538.
- [2] Lee Y R. A study on aerial triangulation from multi-sensor imagery [J]. *Korean Journal of Remote Sensing*, 2003, **19** (3): 255—261. http://ieg.or.kr/abstract/E_190309.PDF, 2006-02.
- [3] Toutin T. Spatiotriangulation with multisensor VIR/SAR images [J]. *IEEE Transactions on Geoscience And Remote Sensing*, 2004, **42** (10): 2096—2103.
- [4] Toutin T. Spatiotriangulation with multisensor HR stereo-images [J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2006, **44** (2): 456—462.
- [5] QIAN Zeng-Bo, LIU Jing-Yu, XIAO Guo-Chao. *Space photogrammetry* [M]. Bei Jing. PLA Press (钱曾波, 刘静宇, 肖国超. 航天摄影测量. 北京: 解放军出版社), 1992: 63—66.
- [6] XIAO Guo-Chao, ZHU Cai-Ying. *Radargrammetry* [M]. Earthquake Press (肖国超, 朱彩英. 雷达摄影测量. 北京: 地震出版社), 2001: 54—56.
- [7] HUANG Wei-Bin. *Theory and applications of modern adjustment* [M]. Beijing. PLA Press (黄维彬. 近代平差理论及其应用. 北京: 解放军出版社), 1992: 23—29.

(上接 250 页)

- [7] GUO Dong-Yun, WANG Yun-Bo, YU Jun, *et al.* Study of the C-V characteristics of the In/Bi₄Ti₃O₁₂/p-Si structure [J]. *J. Funct. Mater.* (郭冬云, 王耘波, 于军, 等. MFS 结构钛酸铋薄膜的 C-V 特性研究. *功能材料*), 2004, **35**: 180—182.
- [8] Tang M H, Sun Z H, Zhou Y C, *et al.* Capacitance-voltage and retention characteristics of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/HfO₂/Si structures with various buffer layer thickness [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**: 212907—3.
- [9] MA Jian-Hua, SUN Jing-Lan, MENG Xiang-Jian, *et al.*

Dielectric and interface characteristics of SrTiO₃ with a MIS structure [J]. *Acta Phys. Sin.* (马建华, 孙璟兰, 孟祥建, 等. SrTiO₃ 金属绝缘层半导体结构的介电和界面特性. *物理学报*), 2005, **54** (3): 1390—1395.

- [10] ZHAO Min, ZHANG Rong-Jun, GU Hao-Shuang, *et al.* (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin film's preparation and it's electric characteristics [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (赵敏, 张荣君, 顾豪爽, 等. (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 铁电薄膜的制备工艺及电学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2003, **22** (1): 71—74.