

Study of Polarization Fatigue Rates on $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films

Qingfeng Zeng¹, Mingfu Wang², Chuanpin Cheng³, Yonghe Deng^{3*}

¹School of Physics, Guizhou University, Guiyang Guizhou

²Shenzhen Novsin Technology Co., Ltd., Shenzhen Guangdong

³College of Science, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan Hunan

Email: *dengyonghe1@163.com

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

Using Sol-Gel method, $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT) ferroelectric thin films was deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100). The ferroelectric measurements (P-E), fatigue behaviors and leakage current density (J-V) were carried out with a radiant technology precision ferroelectric workstation test system. It is found that more number of cycles, lower frequency and high amplitude of the driving electric field correspond to higher fatigue rates.

Keywords

$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Ferroelectric Thin Films, Driving Electric Field, Polarization Fatigue

$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的极化疲劳研究

曾庆丰¹, 王明福², 成传品³, 邓永和^{3*}

¹贵州大学物理学院, 贵州 贵阳

²深圳新则兴科技有限公司, 广东 深圳

³湖南工程学院理学院, 湖南 湘潭

Email: *dengyonghe1@163.com

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

采用溶胶-凝胶法在Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)基底上沉积了 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT)铁电薄膜。采用铁电

*通讯作者。

分析仪测试铁电极化(P - E)特性、疲劳特性以及漏电流(J - V)特性。结果表明:极化翻转次数越多,驱动电场的频率越低,驱动电场的幅度越大, $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的极化疲劳行为越显著。

关键词

BNT, 铁电薄膜, 驱动电场, 极化疲劳

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

因为铁电薄膜广泛的应用前景,广泛应用于铁电随机存储器(FerRAMs), 振荡器, 传感器以及可调频的微波器件等方面[1]。在铋层状钙钛矿结构复合铁电薄膜材料中, V 掺杂的 BNT 薄膜(BNTV)与 BNT 薄膜相比而言具有更大的剩余极化值, 更低的漏电流密度以及更好的铁电极化抗疲劳性能[2] [3], 因为它具有很大的剩余极化值和优良的抗疲劳性能, Nd 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (简记为 BNT)薄膜具有铋层状钙钛矿结构。经过很多次的极化翻转以后, 剩余极化的数值将会逐渐降低, 直至不再具有剩余极化值, 也就是产生了所谓的铁电极化疲劳现象[4]。Sun 等[5]发现 V 掺杂的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜相较于纯相 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜表现出更好的抗疲劳特性, Sim 等[6]报道了 BNT/PZT 层状结构的薄膜与单层的 PZT 薄膜相比, 其抗疲劳特性也有明显的提高。为了弄清楚铁电薄膜中疲劳现象的演化过程, 已经提出了多种关于疲劳机理的理论, 如微裂缝导致的理论[7], 畴壁钉扎理论[8], 不可切换导致理论[9], 等等。本文详细研究了外加电场的幅度, 频率, 以及波形对 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的极化疲劳行为所产生的影响。

2. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)基底上沉积了 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, 将薄膜置于快速热处理炉中, 在 750°C 温度下持续 600 秒退火, 得到晶态的 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜样品。

采用 θ - 2θ 扫描方法扫描的 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的 X 射线衍射图样见图 1。可以看到,

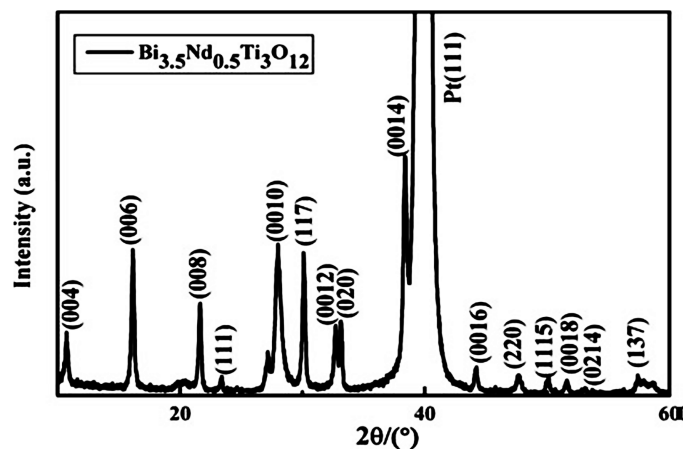


Figure 1. X Ray diffraction (XRD) pattern of $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films

图 1. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的 X 射线衍射图样

$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜具有典型的铋层状钙钛矿结构铁电体的多晶态结构。除了铋层状钙钛矿结构的(00L)方向的衍射峰外, 还有(111)、(117)、(1115)以及(137)方向的衍射峰。图示表明 $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜通过在 750℃ 高温下退火以后具有良好的结晶度。

3. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的性能

3.1. 电场强度、频率及极化翻转次数对薄膜剩余极化值的影响

$\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜电滞回线(P-E 关系曲线)见图 2。图 2(a)给出了分别在 250 kV/cm、400 kV/cm 和 500 kV/cm 的电场强度下测得的 BNT 铁电薄膜电滞回线。其中在外加 500 kV/cm 的电场条件下测得的剩余极化(2Pr)值约为 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这个值相比较文献[10]中报道的 BNTV 薄膜的剩余极化值是比较小。造成这个实验结果有多种因素, 主要为 BNT 薄膜的高度 c 轴取向和薄膜的制备工艺等因素。

外加电场频率在 100 Hz 到 10 kHz 之间变化时, BNT 铁电薄膜电滞回线与外加电场频率之间的关系见图 2(b)。可以看到 BNT 铁电薄膜电滞回线的形状是受到外加电场的频率变化影响的, 剩余极化值随着外加电场频率的增加而减小, 与 Wang 等人[11]研究的结果一致, 主要原因是在薄膜内部的直流电场导致畴壁界面处不参与畴壁极化翻转的部分不断增厚, 存在一个动态积累的过程, 导致剩余极化值一直在减小。

不同极化翻转次数以后 BNT 铁电薄膜的电滞回线见图 2(c), 起始电滞回线的形状非常饱满, 具有很高的剩余极化值。随着极化翻转次数的增加, BNT 铁电薄膜电滞回线的形状有缓慢的形变, 不再饱满, 剩余极化值也在逐渐的减少。

3.2. 电场强度和频率对薄膜极化疲劳损失的影响

极化疲劳损失是衡量薄膜极化过程重要的物理量, 反映经过一定翻转次数后, 极化强度是初始强度的比值。BNT 铁电薄膜经过归一化后的剩余极化强度与外加电场频率之间的关系如图 3 所示。从图中得知外加电场的频率越低, 经过相同的极化翻转次数以后, BNT 铁电薄膜的极化疲劳损失就越高, 要使 BNT 铁电薄膜的极化疲劳损失达到 90%(与初始值相比), 在外加电场的频率为 10 kHz 时, 需要的极化翻转次数为 1.4×10^8 ; 而在外加电场的频率为 100 Hz 时, 需要的极化翻转次数仅仅为 1.0×10^4 。研究结果与锆钛酸铅薄膜外加电场的频率并不影响锆钛酸铅薄膜的极化疲劳性能有明显的不同[12]。

为了使外加电场的频率对 BNT 铁电薄膜的极化疲劳的这种影响更加直观的被观察到, 在图 4 中给出了 BNT 铁电薄膜的 N/f 值与疲劳特性参数(剩余极化值)之间的函数关系曲线, 这里 N 是极化翻转次数, f 为外加电场的频率, 能清楚地显示出了外加电场的频率对 BNT 铁电薄膜的极化疲劳行为影响的一个普遍规律。图 4 中的实线(拟合线)满足以下经验公式:

$$P = P_{ini} \exp\left[(-N/f\tau)^\beta\right]$$

式中, P_{ini} 剩余极化的初始值, β 是一个常数, 称为拉伸因子, τ 为时间参数。在我们的实验中, 图 4 中的拟合线的 β 的值等于 3, τ 的取值等于 13.31 秒。

3.3. 电场强度和频率对薄膜极化疲劳损失的影响

锆钛酸铅铁电薄膜中外加电场的幅度对其极化疲劳行为的影响是反方向的[13], 也就是说低的驱动电压对应高的疲劳率。图 5 显示了 BNT 铁电薄膜的极化疲劳随着驱动电场强度的关系, 从图中可以得到 BNT 铁电薄膜的极化疲劳随着驱动电场强度的增加而明显地增加。要达到 95%的剩余极化疲劳损失, 在外加 400 kV/cm 的电场时, 需要的极化翻转次数为 1.5×10^8 , 而在外加 500 kV/cm 的电场时, 需要的

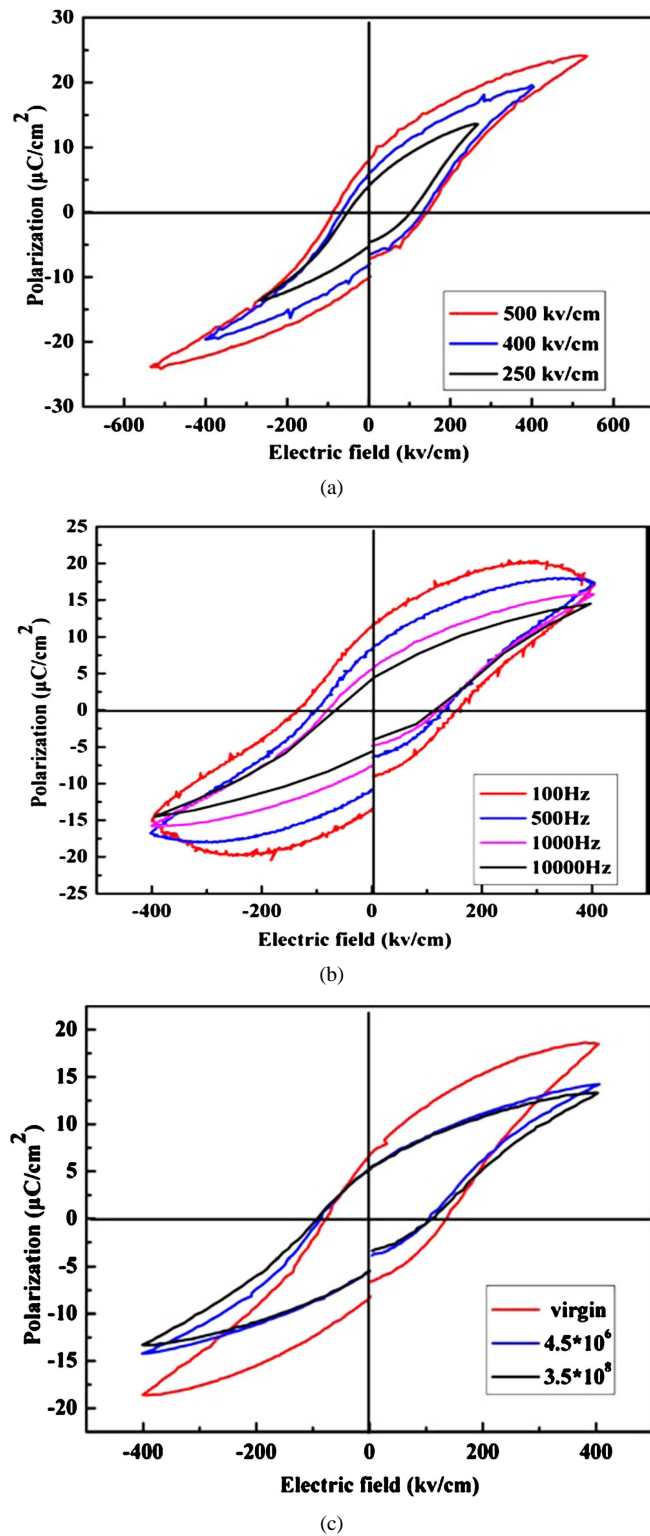


Figure 2. Ferroelectric hysteresis loop analysis of $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films. (a) Ferroelectric hysteresis loop of difficult electric field intensity; (b) Ferroelectric hysteresis loop of difficult electric field frequency; (c) Ferroelectric hysteresis loop of difficult polarization reverse

图 2. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 电薄膜电滞回线分析。(a) 不同电场强度大小极化下的电滞回线; (b) 不同电场频率极化下测得的电滞回线; (c) 不同的极化翻转次数的电滞回线

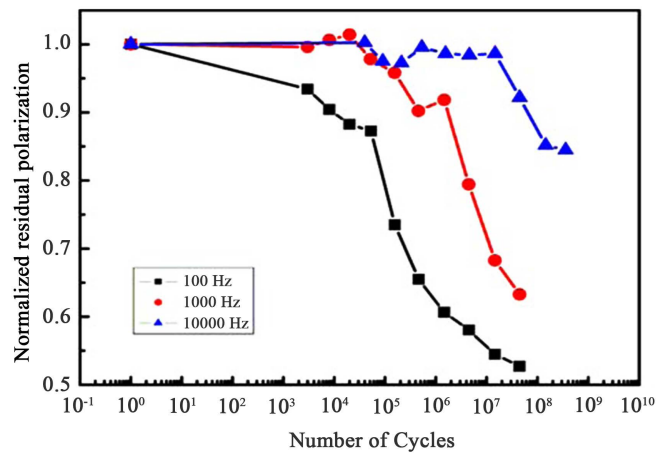


Figure 3. The relationship between electric field frequency and normalized residual polarization of $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films

图 3. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜归一化极化强度与外加电场频率之间的关系

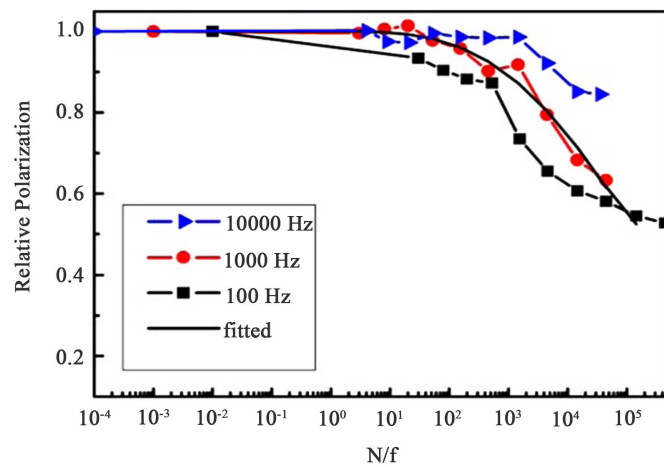


Figure 4. The relationship between N/f and normalization residual electric polarization of $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films

图 4. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜 N/f 值与剩余极化值之间的关系

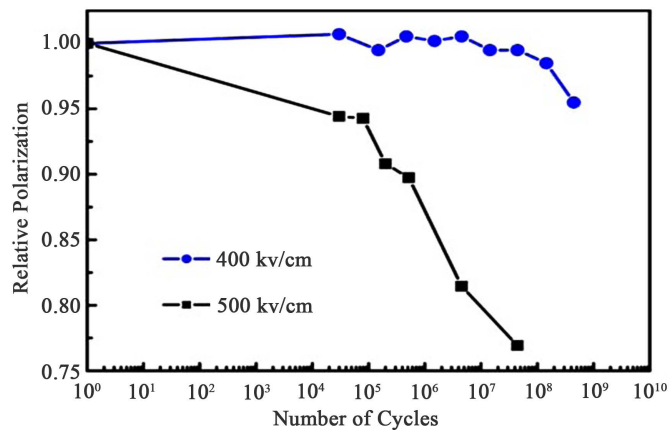


Figure 5. The relationship between electric field intensity and normalization residual electric polarization of $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films

图 5. $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜极化强度与驱动电场强度的关系

极化翻转次数仅仅为 1.5×10^5 。这个结果与 Mihara 等人[14]报道的实验结果以及 Yang 等人[15]关于钙钛矿结构的铁电薄膜的疲劳的理论分析结果是一致的。

4. 结论

采用溶胶-凝胶法在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)基底上沉积了 Bi_{3.5}Nd_{0.5}Ti₃O₁₂ 铁电薄膜,研究了 BNT 薄膜的铁电性能,极化疲劳特性。结果表明极化翻转次数越多,驱动电场的频率越低,驱动电场的幅度越大,BNT 铁电薄膜的疲劳行为越显著。

基金项目

湖南省自然科学基金(2015JJ5033, 2016JJ5028)和深圳新则兴科技有限公司企业合作项目资助的课题。

参考文献

- [1] Hu, Z.S., Zhong, X.L., Wang, J.B., Liao, M., Zheng, X.J. and Zhou, Y.C. (2009) Comparison of Ferroelectric Properties of Cosubstituted Bismuth Titanate Films between Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_{2.97}Mg_{0.03}O₁₂ and Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_{2.95}Mn_{0.05}O₁₂. *Surface Review Letters*, **16**, 153-158. <https://doi.org/10.1142/S0218625X09012421>
- [2] Hayashi, T., Iizawa, N., Togawa, D., *et al.* (2004) Preparation and Properties of V-Doped (Bi, Nd)₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Thin Films by Chemical Solution Deposition Method. *Integrated Ferroelectrics*, **62**, 233-241. <https://doi.org/10.1080/10584580490458216>
- [3] Ye, Z., Tang, M.H., Zhou, Y.C., Zheng, X.J., Cheng, C.P., Hu, Z.S. and Hu, H.P. (2007) Electrical Properties of V-Doped Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ Thin Films with Different Contents. *Applied Physics Letters*, **90**, 082905. <https://doi.org/10.1063/1.2709895>
- [4] Liang, C.S., Wu, J.M. and Chang, M.C. (2002) Ferroelectric BaPbO₃/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}/BaPbO₃ Heterostructures. *Applied Physics Letters*, **81**, 3624-3626. <https://doi.org/10.1063/1.1520332>
- [5] Sun, H., Zhu, J., Fang, H. and Chen, X.B. (2006) Large Remnant Polarization and Excellent Fatigue Property of Vanadium-Doped SrBi₄Ti₄O₁₅ Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **100**, 074102. <https://doi.org/10.1063/1.2355537>
- [6] Sim, C.H., Zhou, Z.H., Gao, X.S., Soon, H.P. and Wang, J. (2008) Ferroelectric and Fatigue Behavior of Bilayered Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **103**, 034102. <https://doi.org/10.1063/1.2838333>
- [7] Arias, I., Serebrinsky, S. and Ortiz, M. (2006) A Phenomenological Cohesive Model of Ferroelectric Fatigue. *Acta Materialia*, **54**, 975-984. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.035>
- [8] Lee, J.K., Yi, J.Y. and Hong, K.S. (2004) Physical Mechanism for Orientation Dependence of Ferroelectric Fatigue in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-5%PbTiO₃ Crystals. *Journal of Applied Physics*, **96**, 7471. <https://doi.org/10.1063/1.1812815>
- [9] Stolichnov, I., Tagantsev, A., Setter, N., Cross, J.S. and Tsukada, M. (1999) Top-Interface-Controlled Switching and Fatigue Endurance of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Capacitors. *Applied Physics Letters*, **74**, 3552-3554. <https://doi.org/10.1063/1.124158>
- [10] Chon, U., Jang, H.M., Kim, M.G. and Chang, C.H. (2002) Large Perovskites with Giant Spontaneous for Nonvolatile Memories. *Physical Review Letters*, **89**, 087601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.087601>
- [11] Wong, C.K. and Shin, F.G. (2005) A Possible Mechanism of Anomalous Shift and Asymmetric Hysteresis Behavior of Ferroelectric Thin Films. *Applied Physics Letters*, **86**, 042901. <https://doi.org/10.1063/1.1853520>
- [12] Grossmann, M., Bolten, D., Lohse, O., Boettger, U., Waser, R. and Tiedke, S. (2000) Reversible and Irreversible Processes in Donor-Doped Pb(Zr,Ti)O₃. *Applied Physics Letters*, **77**, 3830. <https://doi.org/10.1063/1.1331353>
- [13] Tagantsev, K., Stolichnov, I., Colla, E.L. and Setter, N. (2001) Polarization Fatigue in Ferroelectric Films: Basic Experimental Findings, Phenomenological Scenarios, and Microscopic Features. *Journal of Applied Physics*, **90**, 1387. <https://doi.org/10.1063/1.1381542>
- [14] Mihara, T., Wantanabe, H. and Paz de Araujo, C. (1994) Polarization Fatigue Characteristics of Sol-Gel Ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Thin-Film Capacitors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **133**, 3996-4000. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.3996>
- [15] Yang, F., Tang, M.H., Zhou, Y.C., Liu, F., Ma, Y., Zheng, X.J., Tang, J.X., Xu, H.Y., Zhao, W.F. and Sun, Z.H. (2008) Fatigue Mechanism of the Ferroelectric Perovskite Thin Films. *Applied Physics Letters*, **92**, 1400. <https://doi.org/10.1063/1.2835459>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org