

应力对LaAlO₃/BaTiO₃超晶格结构及性能的影响

李 燕, 郝兰众, 邓 宏, 张 鹰, 姬 红

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

【摘要】采用激光脉冲分子束外延技术,在(100)取向SrTiO₃或Nb:SrTiO₃单晶基片上成功外延生长不同结构的LaAlO₃/BaTiO₃超晶格。利用高能电子衍射技术和X射线衍射技术对LaAlO₃/BaTiO₃超晶格的生长过程和微结构进行了表征。发现由于LaAlO₃和BaTiO₃晶格常数的不匹配,在LaAlO₃/BaTiO₃超晶格中存在应变,该应变又对超晶格的铁电性能具有很大的影响。而不同的结构存在的应变不同,非对称结构的LaAlO₃/BaTiO₃超晶格的应变随每个周期中LaAlO₃层厚度的增加、BaTiO₃层厚度的减少而增大,其剩余极化强度不仅未减少,反而增加。

关键词 超晶格; 反射式高能电子衍射; X射线衍射; 剩余极化

中图分类号 TB43 文献标识码 A

Effect of Stress on the Structure and Ferroelectric Properties of LaAlO₃/BaTiO₃ Superlattices

LI Yan, HAO Lan-zhong, DENG Hong, ZHANG Ying, JI Hong

(School of Microelectronics and Solid State Electronics, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract LaAlO₃/BaTiO₃ superlattices were prepared on (100) oriented SrTiO₃ or Nb-doped SrTiO₃ substrates by laser molecular beam epitaxy. The change of diffraction streaks observed in reflection high-energy electron diffraction during the growth of LaAlO₃ and BaTiO₃ illustrated the different epitaxial growth for LaAlO₃ and BaTiO₃. The X-ray diffraction spectra of the superlattices with different thickness of LaAlO₃ and BaTiO₃ layers within a period showed that the c-axis lattice constants changed with layer thickness due to the strain induced by lattice mismatch between LaAlO₃ and BaTiO₃. The remanent polarization of the superlattices increased with decreasing the thickness of BaTiO₃ layers and increasing the thickness of LaTiO₃ layers. This suggests that the remanent polarization is closely related with the lattice strain in the superlattices.

Key words superlattice; reflection high-energy electron diffraction; X-ray diffraction; remanent polarization

当薄膜厚度为纳米量级时,薄膜具有许多独特的电学现象,如高介电常数等^[1],因此近几年铁电超晶格薄膜的研究已经受到越来越多的关注。目前研究比较广泛的铁电超晶格薄膜有SrTiO₃/BaTiO₃(STO/BTO)^[2,3]等。众多的研究表明,在氧化物超晶格薄膜中,顺电相材料,如STO/BTO超晶格薄膜中的STO的作用主要是使铁电层产生压应力,以增强铁电层的极化强度,从而使氧化物超晶格薄膜的性能得到改善。文献[4]中通过控制STO/BTO超晶格薄膜周期中STO和BTO的比例,已经获得了具有高剩余极化(最高可达46 μC/cm²)的超晶格薄膜。

收稿日期: 2005-03-21

基金项目: 国家973重大基础研究基金资助项目

作者简介: 李 燕(1962-),女,副教授,主要从事电子信息材料与元器件方面的研究;郝兰众(1978-),男,硕士,主要从事低维氧化物超晶格薄膜方面的研究。

BTO作为最先被发现的一种铁电材料,既没有PbZrTiO₃材料易挥发的缺点,又不像(Ba,Sr)TiO₃材料随温度变化时性能不稳定,同时其结构也比较简单。因此,在介质氧化物超晶格薄膜的研究中,BTO已经成为一种被广泛应用的材料。相对于STO等研究较多的材料,LaAlO₃(LAO)因为其介电常数比较小,介电损耗比较低,一般作为生长高温超导薄膜YBCO的基片材料,另外其性能随着频率、温度的变化比较稳定,因此也常用作缓冲层以提高生长薄膜的质量和性能^[5,6]。

研究发现由LAO和BTO构成的LAO/BTO超晶格薄膜比在相同工艺条件下生长的STO/BTO具有更优良的电学性能,其介电损耗比STO/BTO超晶格薄膜至少小一个数量级。这里,将进一步通过控制LAO/BTO超晶格薄膜周期中LAO和BTO的比例,研究界面应力对超晶格薄膜铁电性能的影响,从而能有效地控制铁电超晶格薄膜铁电性能的变化。

1 样品的制备

在实验过程中,采用激光分子束外延技术,在温度为650℃的STO(100)基片上生长LAO/BTO超晶格薄膜,具体的生长工艺参数如表1所示。

表1 LAO/BTO超晶格薄膜生长工艺参数

名称	条件
基片	(100) SrTiO ₃ 单晶基片(10 mm × 10 mm)
靶材	BaTiO ₃ 、LaAlO ₃ 多晶靶
靶基距	55 mm
背景真空	6 × 10 ⁻⁴ Pa
激光能量与频率	80 mJ/2 Hz

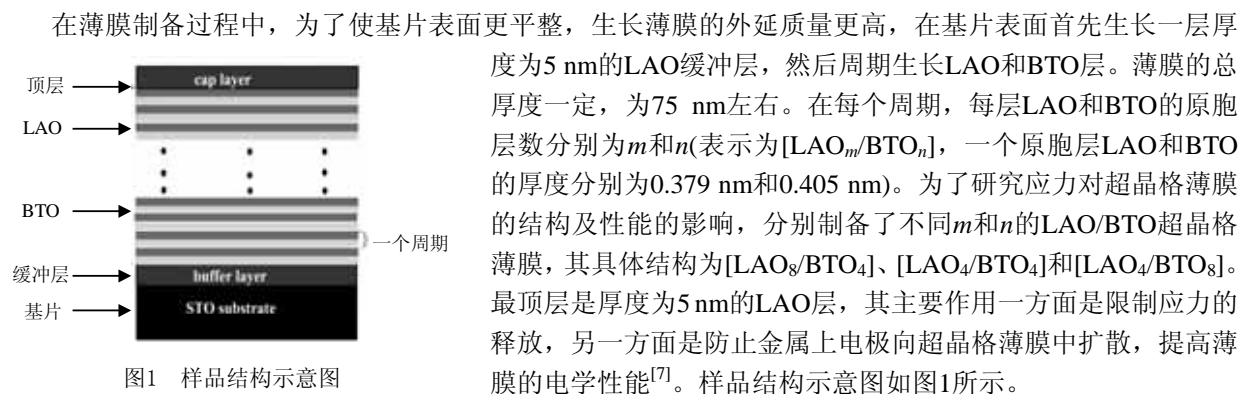


图1 样品结构示意图

在实验过程中,利用反射式高能电子衍射技术(RHEED)对薄膜生长进行实时监控,研究超晶格薄膜生长过程中LAO和BTO层的外延生长差异。超晶格薄膜的微结构采用BEDE公司生产的DI高分辨X射线衍射仪进行分析。超晶格薄膜的铁电性能测试采用RADIANT Precision LC 2000铁电测试系统完成。

2 实验结果与讨论

2.1 生长过程中的应力变化

图2a、2b分别为LAO/BTO超晶格薄膜生长过程中同一周期中的LAO和BTO层(100)方向的衍射图。图中清晰的衍射条纹说明LAO和BTO层具有良好的外延生长,并具有完整的结晶性和原子量级的光滑表面。比较图2a、2b,可以发现LAO层的衍射条纹与BTO层的有较大的差异。LAO衍射条纹强度相对比较均匀,而在BTO的衍射条纹中存在明显的中央亮斑。通过RHEED对超晶格薄膜生长过程的实时监控,发现这一现象在超晶格的生长过程中自始至终都存在。其原因是由于LAO与BTO平面晶格常数的不同,在它们的界面处存在着晶格不匹配。在平行于基片表面的 a - b 方向上,LAO的晶格常数相对较小(0.379 nm),BTO层晶格常数

较大(0.399 5 nm)。在LAO上生长BTO时,晶格常数较大的BTO原胞,需要匹配晶格常数小的LAO原胞,所以BTO原胞在*a-b*方向受到压缩,在这个方向上BTO层受到压应力作用,使其表面起伏比较大,造成表面粗糙度增加;而在BTO上生长LAO时,由于LAO原胞小于BTO的原胞,在*a-b*方向LAO被拉长,所以在这个方向上LAO受到张应力的作用,容易使其表面平整。因此,平整的LAO表面的衍射条纹的强度比较均匀,而较粗糙的BTO表面的衍射条纹的强度均匀性相对较差。

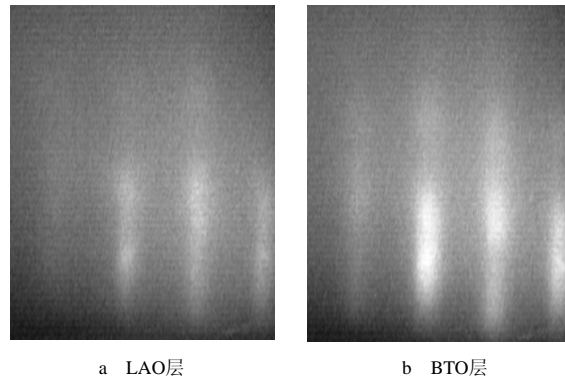


图2 LAO/BTO生长过程中LAO层和BTO层的衍射图样

2.2 LAO/BTO超晶格薄膜的XRD微结构分析

LAO/BTO超晶格薄膜的X射线衍射图谱如图3所示,主峰及一系列的卫星峰清晰可见。由于超晶格薄膜的卫星峰主要受到各个界面质量的影响,所以清晰完整的卫星峰一方面证实了超晶格薄膜典型的多层结构,另一方面说明了超晶格薄膜完整的结晶性和高质量的界面结构。

通过相邻卫星峰的间距,根据如下公式可以求出超晶格薄膜的周期厚度 Λ ^[8],如表2所示。

$$\Lambda = \lambda / 2(\sin \theta_{k+1} - \sin \theta_k)$$

式中 λ 为X射线波长,为0.154 06 nm, θ_k 、 θ_{k+1} 代表相邻卫星峰的角位置。

由表2可以看出,计算的周期与本文设计的周期接近。

从图3和表2中还可以发现,在LAO/BTO超晶格薄膜结构中,随着每个周期中BTO层的增加,X射线衍射图谱中超晶格薄膜的主峰位置向左移动,表明了LAO/BTO超晶格薄膜平均晶格常数逐渐增大。另外,由于主峰两侧卫星峰的数量和峰值与超晶格薄膜中LAO和BTO层分别受到的张应力与压应力的大小有关,所以具有对称结构的超晶格薄膜LAO₄/BTO₄主峰两侧的卫星峰数量和峰值具有基本对称关系,表明LAO和BTO层受到的张应力和压应力基本相等。而LAO₈/BTO₄和LAO₄/BTO₈,由于每个周期中LAO和BTO层厚度的不同,造成了它们分别受到的张应力和压应力不对称。因此,在X射线衍射谱中,主峰两侧的卫星峰不对称。同时,还可以发现,随着超晶格薄膜每个周期中BTO层数的增加,即LAO层受到的平面张应力的增加,BTO层受到的平面压应力的减小,X射线衍射中卫星峰的数量减少,这也表明应力对超晶格薄膜界面有着重要的影响。

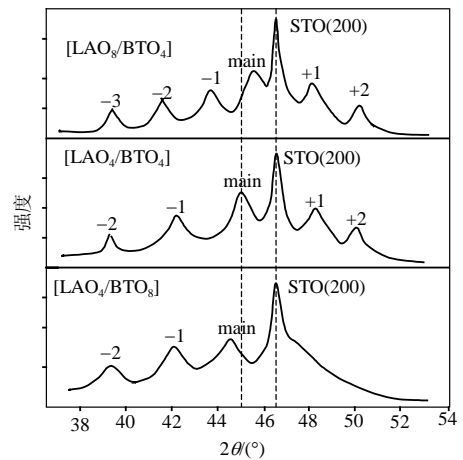


图3 不同结构的LAO/BTO超晶格薄膜的X射线衍射图谱

表2 LAO/BTO超晶格薄膜的X射线分析结构参量

LAO/BTO膜	主峰位置2θ/(°)	计算周期厚度/nm	设计周期厚度/nm
LAO ₈ /BTO ₄	45.84	4.58	4.63
LAO ₄ /BTO ₄	45.11	3.32	3.13
LAO ₄ /BTO ₈	44.70	5.51	4.74

2.3 界面应力对LAO/BTO超晶格薄膜的铁电性能的影响

图4所示为LAO/BTO超晶格薄膜的铁电性能随其结构的变化规律。由图4可见,随着每个周期中LAO原胞层数(即LAO的厚度)的增加,铁电层BTO原胞层数的减少,LAO/BTO超晶格薄膜的铁电性能并未减弱,反而逐渐增强,剩余极化强度增大。LAO₈/BTO₄超晶格薄膜的剩余极化强度可达到7.345 μC/cm²。

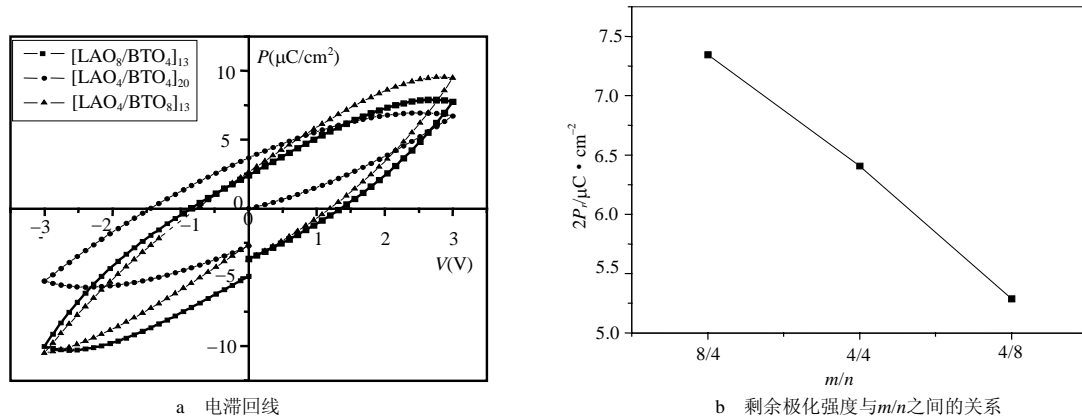


图4 不同结构的LAO/BTO超晶格薄膜的铁电性能比较

因为在 a - b 方向上LAO层受到张应力的作用,该方向的晶格常数增大,而垂直于基片表面的 c 方向晶格常数减小。BTO层受到压应力的作用,必然造成其 a - b 方向的晶格常数的减小, c 方向的晶格常数增大,这将造成由于离子位移引起的偶极矩增加,因此整个超晶格薄膜的剩余极化强度增大,并且随着每个周期中LAO原胞层数的增加,界面处BTO层受到的压应变增强,从而使BTO层 c 方向晶格常数继续增大,LAO/BTO超晶格薄膜的剩余极化强度继续增加。

3 结论

利用激光分子束外延技术成功制备了具有不同结构的LAO/BTO超晶格薄膜。通过采用RHEED原位监测证实了LAO和BTO薄膜由于受到的应力不同,在外延生长过程中它们的表面平整存在差异。同时,根据LAO/BTO超晶格薄膜的X射线衍射图谱和铁电性能测试结果,表明了LAO/BTO超晶格薄膜界面处应力对超晶格薄膜的结构和性能都有重要的影响。随着每个周期中LAO层厚度的增加,铁电层BTO厚度的减少,极化强度不仅没有减小,反而逐渐增大。因此,具有非对称结构的LAO₈/BTO₄超晶格薄膜的铁电性能较强,其剩余极化强度达到 $7.345 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

参 考 文 献

- [1] Erbil A, Kim Y, Gerhardt R A. Giant permittivity in epitaxial ferroelectric heterostructures[J]. Physical Review Letters, 1996, 77 (8): 1 628-1 631
- [2] Tabata H, Tanaka H, Kawai T. Formation of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65 (15): 1 970-1 972
- [3] Kim J, Kim Y, Kim Y S, et al. Large nonlinear dielectric properties of artificial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80 (19): 3 581-3 583
- [4] Nakagawara O. Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices[J]. Vacuum, 2002, 66 (3-4): 397-401
- [5] Park B E, Ishiwara H. Electrical properties of LaAlO₃/Si and Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O₉/LaAlO₃/Si structures[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79 (6): 806-808
- [6] Wang Y P, Zhou L, Lu X B, et al. C-V characteristics of Pt/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/LaAlO₃/Si and Pt/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/La_{0.85}Sr_{0.15}CoO₃/LaAlO₃/Si structures for ferroelectric gate FET memory[J]. Applied Surface Science, 2003, 205 (1-4): 176-181
- [7] Yan F, Wang Y. Ferroelectric properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films with platinum electrodes[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82 (24): 4 325-4 327
- [8] Koebernik G. Thickness dependence on the dielectric properties of BaTiO₃/SrTiO₃-multilayers, Thin Solid Film[J]. 2004, 449: 80-85