

# 氧气氛低温退火 Pt/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 引起的低频介电弛豫效应\*

董正高 沈明荣 徐 闰 甘肇强 葛水兵

(苏州大学物理系 苏州 215006)

(2001 年 11 月 10 日收到 2002 年 1 月 7 日收到修改稿)

研究了在不同温度区间氧气氛和氮气氛退火后处理对 Pt/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 介电特性的影响. 经过高温 550℃ 氮气退火处理后, 再放入 350℃ 的氧气中退火, 发现样品的介电特性出现了非常明显的低频弛豫现象, 并且这种低频弛豫现象在 350℃ 的氮气中退火后将会消失. 通过在出现低频弛豫现象的样品的上下电极加一偏压, 可以发现低频弛豫现象更加明显, 并且在撤消偏压后这种增强将会逐渐减弱, 直至最终恢复到偏压前的弛豫状态.

关键词: 脉冲激光沉积, 介电弛豫, 动态随机存储器

PACC: 81151, 5150, 7740

## 1. 引 言

钛酸锶钡薄膜(Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> 或 BST)以其高介电常量、低损耗, 同时又具有的漏电流小、介电响应快、疲劳强度大等优点, 在下一代动态随机存储器(DRAM)上的应用前景十分广阔, 所以是近来人们研究的热点<sup>[1-5]</sup>. 虽然在这方面的的工作已取得了可喜的进展, 但要使其成功地应用于 DRAM 器件上, 仍有不少问题亟待进一步的研究<sup>[3]</sup>, 如介电弛豫现象<sup>[2]</sup>. 众所周知, DRAM 的刷新脉冲在 10ns 量级, 如果由于弛豫引起电荷存储时间大于 10ns, 将会导致数据存取的误操作. 所以, 充分认识产生弛豫现象的机理以利于成膜工艺上的改进将是一项很有意义的工作.

要达到改善 BST 膜介电性质的目的, 人们除了改进沉积方法、沉积条件外, 还主要利用后退火处理来获得高质量的膜. 所以很多研究报道了退火处理对 BST 的介电性质的影响<sup>[4-8]</sup>. 退火气氛主要有: 氧气、氮气、氮气/氢气、氩气等, 另外, 还有在真空或空气中退火. 在所有这些退火气氛中, 氧气退火的重要性尤为突出. 这是因为膜中(特别是电极-膜界面附近)不同程度地总会存在着氧空位, 而氧空位的多少对膜的介电性质有着很大的影响. 所以, 在物理气相

沉积 BST 薄膜的过程中往往在真空室内保持一定的氧气压, 以抑制氧空位的产生, 从而达到减少氧空位浓度的目的. 但是, 成膜时过高的氧气压又会对沉积速率产生不利的影响. 而在氧气中退火恰好弥补了这一缺陷. 研究表明, 在高温氧气氛中处理 Pt/Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 会大大减少电极-膜界面附近存在的氧空位, 有效改善其漏电流和介电特性<sup>[9]</sup>. 但是, 最近 Pontes 等<sup>[4]</sup>报道了在低温 350℃ 氧气中处理 Au/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 会得出截然不同的结果. 据其报道, 在低温 350℃ 氧气退火将出现低频弛豫现象, 而这种低频弛豫现象又可以在 350℃ 的氮气氛下处理后消失. 本文通过在氧气和氮气的不同温度下的一系列退火实验, 对 Pt/BST/Pt 电容器的这种低频介电弛豫现象作了进一步的研究.

## 2. 样品的制备

本文采用脉冲激光沉积方法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基片上制备 Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 薄膜. 方法如下: 用涡轮分子泵将真空室预抽至  $2 \times 10^{-3}$  Pa 以下, 将基片温度加热至 680℃ 并且在成膜过程中保持稳定. 然后通入高纯氧气使沉积时工作气压保持在 2.0 Pa, 氧气流量为 10.0 cm<sup>3</sup>/min. 紫外脉冲激光由 KrF 准分子激光器(Lambda Physik 105i)产生, 波长为 248 nm, 脉冲宽

\* 江苏省青年科技基金(批准号: BQ98037)资助的课题.

度为 20 ns, 脉冲频率为 5 Hz, 能量为 200J/pulse, 能量密度为 2.0J/(pulse·cm<sup>2</sup>). 沉积完毕后, 关闭基片加热系统使其自然冷却. 沉积得的膜以小孔直径为 0.28mm 的薄片作掩膜. 利用磁控溅射方法镀一层白金材料的上电极. 从而构成一个金属-半导体-金属 (MIM) 的结构来测量其介电性质.

实验中退火处理采用附有自动控温系统的回转式管式炉. 退火过程中始终保持稳定的气体流量, 同时排气口与外界大气相通. 主要的退火步骤如下(在同一样品上进行): 第一步, 350℃ 的氧气中退火 8h; 第二步, 550℃ 的氮气中退火 3h; 第三步, 350℃ 的氧气中退火 8h; 第四步, 350℃ 的氮气中退火 8h.

膜厚度由 ET350 (Kosaka Laboratory Ltd.) 表面粗糙度轮廓仪测出. Rigaku D/MAX 3C 型 X 射线衍射仪用于分析薄膜的微观结构. Hitachi S-5750 型扫描电子显微镜拍出了样品的表面形貌. 介电常量(电容)、频率及偏压的关系特性由 HP4294A 型高精度阻抗分析仪测出.

### 3. 实验结果

我们利用 x 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了在退火后处理前后样品的晶体结构和表面形貌. XRD 测得的薄膜的衍射图谱显示在图 1

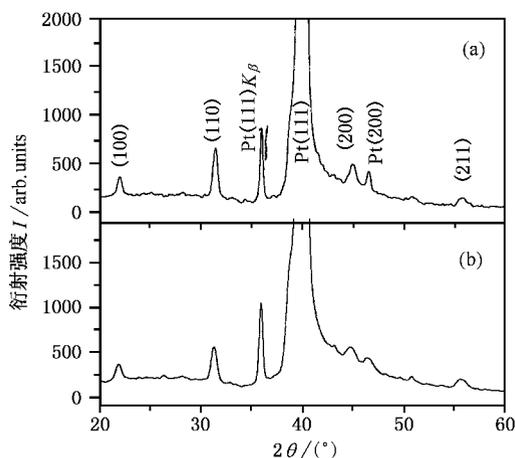


图 1 制得的 Pt/BST/Pt 薄膜退火前后的 XRD 图谱比较 (a) 为退火前 (b) 为第四步退火后

中, 所制备的薄膜均呈较多的峰, 已形成了典型的钙钛矿型多晶结构. 由 SEM 拍出的薄膜的表面形貌照片显示在图 2 中, 所沉积的薄膜形成了大小均匀的晶态颗粒. 分别从图 1(a) 和 (b) 及图 2(a) 和 (b) 的比较中可以看出, 在不同步骤的退火过程后, 薄膜的晶体结构和表面形貌没有发生明显的变化. 需要指出的是, 利用表面粗糙度轮廓仪测量膜厚度的结果显示, 经过所有的上述退火处理后, 薄膜的厚度也没有明显的变化, 保持在  $(290 \pm 4)$  nm.

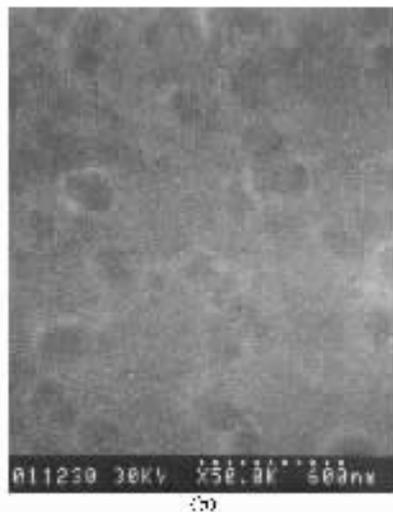


图 2 制得的 Pt/BST/Pt 薄膜退火前后的 SEM 图比较 (a) 为退火前 (b) 为第四步退火后

实验中介电性质的测量全部在室温下进行. 图 3 为退火前和不同步骤退火后样品的介电常量和介

电损耗与频率关系. 退火前样品的介电常量、损耗分别在 320, 0.01 左右(频率 1kHz). 在 100Hz 至 2MHz

的频率范围内,表现出非常小的频率色散.第一步退火处理后可以发现其介电特性并没有如文献[4]报道的低频弛豫现象出现(图3曲线**b**).第二步退火后处理是将样品置于550℃的氮气中退火3h,得到图3曲线**c**.近年来,许多文献报道Pt/BST/Pt样品在氮气氛550℃左右退火处理会大大增加薄膜与电极的界面附近的氧空位<sup>[10]</sup>,但不会出现介电弛豫现象.在我们的实验中也并没有出现介电弛豫现象.但是,如果此时再将样品置于350℃的氧气中退火,即

进行第三步退火处理后样品的介电特性在低频部分出现了非常明显的弛豫现象(如图3曲线**d**所示).我们用相同条件下制备的样品直接从第二步退火处理开始,可得到几乎相同的介电弛豫现象,说明第一步的退火处理对第三步退火处理后出现的介电弛豫现象并没有贡献,但第二步后处理步骤是样品出现弛豫现象的关键.第四步退火处理后,低频弛豫现象消失(如图3曲线**e**所示),这与文献[4]报道相一致.

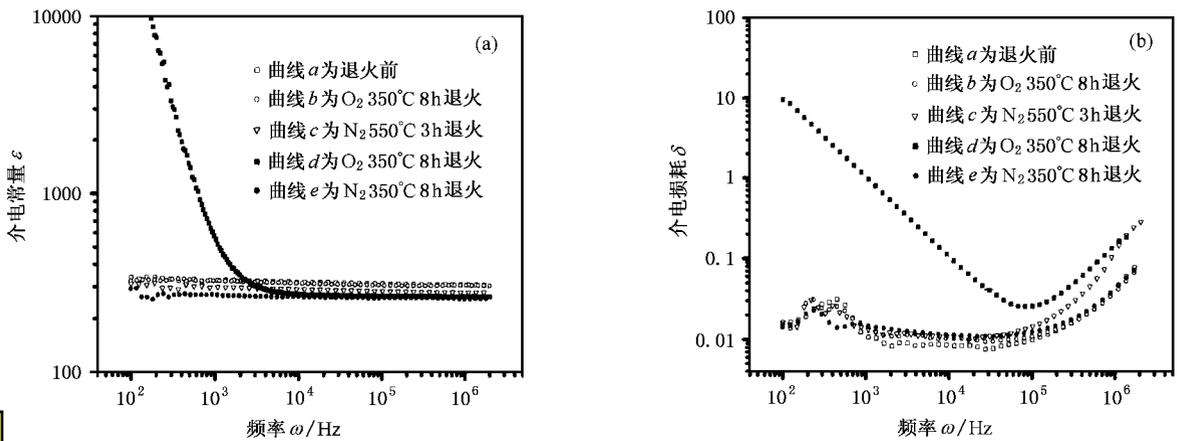


图3 不同退火步骤后的介电特性 (a)为介电常量 $\epsilon$ 与频率 $\omega$ 关系的比较 (b)为介电损耗 $\delta$ 与频率 $\omega$ 关系的比较

另外,从图3(a)还可以发现,依次退火后样品的介电常量也依次减小.这可能是由于退火过程中电极与膜的界面势能(晶格失配引起的应力造成)得到了释放,所以造成了电容的下降.

进一步研究这种低频介电弛豫现象,我们将该

退火后出现弛豫现象的样品上下电极分别加上正向和负向直流偏压,测试其介电常量 $\epsilon$ 和介电损耗 $\delta$ 与频率 $\omega$ 的关系,得到如图4所示的曲线.可见,加上偏压时这种低频弛豫现象会随着偏压的加大而有所增强.

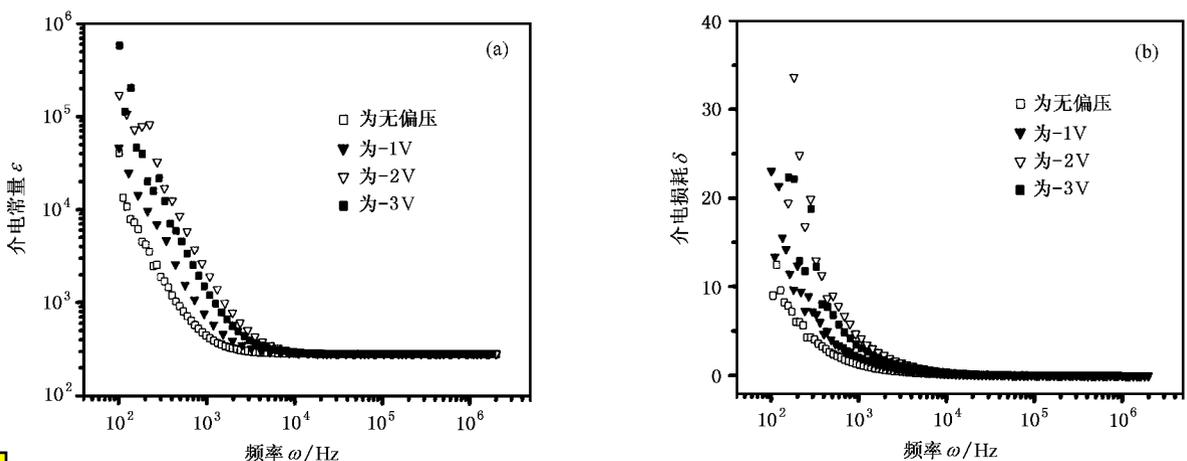


图4 出现弛豫的样品加上不同直流偏压 (a)为介电常量 $\epsilon$ 与频率 $\omega$ 关系 (b)为介电损耗 $\delta$ 与频率 $\omega$ 关系

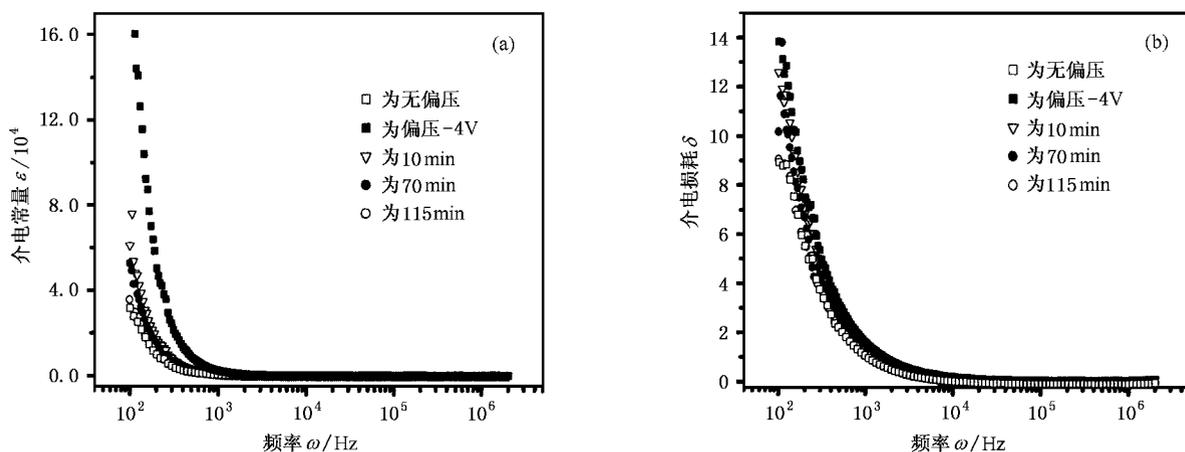


图5 撤消偏压后弛豫增强随时间推移的变化 (a)为介电常量  $\epsilon$  与频率  $\omega$  的关系 (b)为介电损耗  $\delta$  与频率  $\omega$  的关系

图5是分别在撤消偏压后的10,70和115min时测得的介电常量  $\epsilon$  及损耗  $\delta$  与频率  $\omega$  的关系曲线.从图5中可看出,由于加了偏压而产生的弛豫增强在撤消偏压后将会缓慢消失直至恢复到加偏压前的状态.

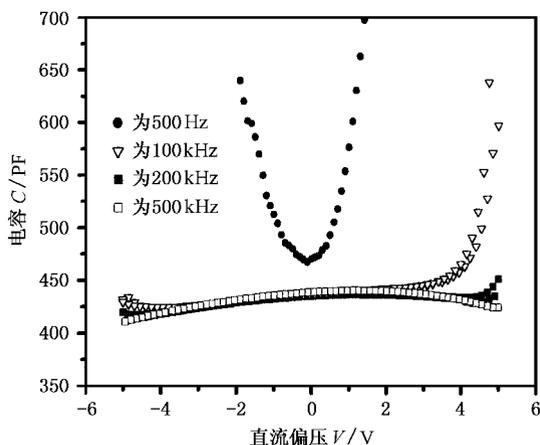


图6 出现弛豫的样品不同频率下的电容  $C$  与偏压  $V$  的关系

图6为出现弛豫的样品在不同频率下的  $C-V$

曲线.图6中显示了在低频下,随着偏压的加大电容也增大,呈一凹形.而不是一般文献所报道的  $C-V$  关系是一拱形(零偏压时电容最大,随着偏压的加大电容减小),而在高频部分,  $C-V$  关系仍保持拱形.

## 4. 结 论

本文研究了不同温度区间氧气氛和氮气氛退火处理对 Pt/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 介电性能的影响.我们发现,在氧气氛下的较低温度(350℃)和较高温(550℃)退火处理对 Pt/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt 介电特性产生明显不同的影响.经过高温氮气退火处理后,再放入350℃的氧气中退火,发现其介电特性出现了非常明显的低频弛豫现象,并且这种低频弛豫现象在350℃的氮气中退火后将会消失.文中还进一步研究了出现低频弛豫现象的样品在直流偏压下的介电特性以及不同频率下的电容与偏压的关系特性.还发现在不同步骤的退火过程后,薄膜的晶体结构、表面形貌和膜厚度没有发生明显的变化.有关出现低频介电弛豫现象的物理机理正在进一步的研究之中.

- [ 1 ] Cui D F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1878 (in Chinese) [ 崔大复等 2000 物理学报 **49** 1878 ]
- [ 2 ] Yue Z X , Wang X L , Zhang L J and Yao X 1997 *Acta Phys. Sin.* ( Overseas Edition ) **6** 913
- [ 3 ] Kotecki D E ,Baniecki J D and Shen H 1999 *IBM A. Res. Dev.* **43** 367
- [ 4 ] Pontes F M , Leite E R and Longo E 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2433
- [ 5 ] Hwang C S and Joo S H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2431
- [ 6 ] Frey M H ,Xu Z , Han P and Payne D A 1998 *Ferroelect.* **206** 337
- [ 7 ] Auciello O ,Scott J F and Ramesh R 1998 *Phys. Today* **51** 22
- [ 8 ] Fukuda Y ,Numata K and Aoki K 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 453
- [ 9 ] Shen M R ,Ge S B and Cao W W 2001 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **34** 2935
- [ 10 ] Joo J H , Seon J M ,Jeon Y C ,Oh K Y , Roh J S and Kim J J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3053

## The low-frequency dielectric relaxation in Pt/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt thin film capacitors post annealed at low temperatures in oxygen ambient \*

Dong Zheng-Gao Shen Ming-Rong Xu Run Gan Zhao-Qiang Ge Shui-Bing

( Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 ,China )

( Received 10 November 2001 ; revised manuscript received 7 January 2002 )

### Abstract

Obvious dielectric relaxation in the low-frequency region were found after the as-deposited Pt/BST/Pt capacitors were first post-annealed in nitrogen at 550°C and next in oxygen at 350°C . Moreover , such a low-frequency dielectric relaxation disappeared after a third time post-annealing in nitrogen at 350°C . The dielectric relaxation was both enhanced with negative or positive dc bias and reduced slowly to the original state after the dc bias was turned off.

**Keywords :** pulsed laser depositio , dielectric relaxation , DRAM

**PACC :** 81151 , 5150 , 7740

\* Project supported by the Natural Science Foundation for Youth of Jiangsu Province , China ( Grant No. BQ98037 )