

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 多层膜的介电增强效应\*

徐 润 沈明荣 葛水兵

(苏州大学物理系 苏州 215006)

(2001 年 5 月 20 日收到 2001 年 11 月 3 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法,在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上逐层制备了 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜.从多层膜的 XRD 图可看出明显的双峰,分别对应为 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 的特征峰,表明样品已形成了多层膜结构.与同厚度的 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 单层膜比较,BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜的介电系数得到了明显的增强.在频率为 10kHz 时,周期为 66nm 的 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜相对于同厚度的 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 薄膜的介电系数从 245 增强到 595,而损耗依然保持较低,分别为 0.029 和 0.033.研究同时表明,BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜与单层膜的介电频率色散程度、C-V 特性和介电系数与温度的关系均略有不同.

关键词:溶胶-凝胶法,多层膜,介电增强

PACC:8155L,7755,7700

## 1. 引 言

近年来由于 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)薄膜可用于动态随机存储器(DRAM)等而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>.为提高单位面积的存储密度,各种实验手段,如掺杂、更换衬底和人工调制铁电超晶格和多层膜等被用于提高薄膜的介电性能<sup>[4-14]</sup>.近年来,采用超晶格的方法被认为是提高薄膜介电系数的有效方法.实验上,Tabana 等<sup>[4]</sup>首先观察到周期为 1.6nm 的外延生长 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 铁电超晶格的介电系数在频率为 10kHz 时可达 900 左右. Erbil 等人<sup>[5]</sup>报道了周期为 40nm 的外延生长 PbTiO<sub>3</sub>/Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>TiO<sub>3</sub> 异质结构的介电系数在频率为 1kHz 时可达 420000.但是,到目前为止介电增强效应均产生于氧化物衬底上的外延生长薄膜,尚未见有沉积在硅基片上的多晶多层膜中的介电增强效应方面的报道.

最近,英国的 Gregg 等人报道了周期小于 10nm 的外延生长 Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>TiO<sub>3</sub> 超晶格的介电增强现象,他们发现这种现象是与 Maxwell-Wagner 效应<sup>[6,7]</sup>相联系的.指出超晶格可看成是由低阻的界

面层和高阻的体介质层组成,因此可利用 Maxwell-Wagner 串联电容器模型来较好地解释实验现象.这一报道揭示我们在硅基片上沉积多晶的多层膜也可能实现介电增强,前提条件是形成低阻的界面层和高阻的体介质层.本文采用溶胶-凝胶法,在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积多晶 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜,并研究其介电特性.观察到较明显的介电增强效应,同时损耗与单层膜相近.

制备 BST 薄膜可采用多种方法,如磁控溅射、脉冲激光沉积、金属有机物气相沉积和溶胶-凝胶法等.溶胶-凝胶法是将金属醇盐或其他有机盐溶解于同一种溶剂中,经过水解、聚合反应形成溶胶,通过甩胶在基片上形成湿薄膜,经过干燥和退火处理,形成铁电薄膜.此方法能够精确控制膜的化学计量比和掺杂,易于制备大面积薄膜,可与硅工艺相兼容.目前,还未见有关利用溶胶-凝胶法制备 BST 多层膜并发现有介电增强现象的报道.

## 2. 实验方法

将粉末状 Ba(CHCOO)<sub>2</sub>,Sr(CHCOO)<sub>2</sub> 以 5/5 的比例溶解于热乙酸中,并在温度为 60℃时,搅拌 1h.

\* 江苏省青年科技基金(批准号: BQ98037)资助的课题

用适量的甲醇将  $Ti(OC_4H_9)_4$  稀释,然后将  $Ba(CHCOO)_2$  和  $Sr(CHCOO)_2$  乙酸溶液与  $Ti(OC_4H_9)_4$  溶液混合,并用甲醇调至  $0.2\text{mol/L}$ ,搅拌  $6\text{h}$  后可制得金黄色透明的  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  前驱体溶液.用同样的方法,可制备  $0.2\text{mol/L}$  的  $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  前驱体溶液.制得的溶液存放于干燥器皿中,溶液可在几个月内保持稳定,无晶相析出.

采用匀胶技术制备薄膜,衬底为  $Pt/Ti/SiO_2/Si$ ,匀胶速率为  $4000\text{r/min}$ ,时间为  $30\text{s}$ ,制得的湿膜在  $120^\circ\text{C}$  烘干,随后在空气中  $750^\circ\text{C}$  退火,时间分别为  $2\text{min}$  和  $8\text{min}$ .重复此过程  $12$  次,制得总厚为  $396 \pm 6\text{nm}$ (即每层厚度约为  $33\text{nm}$ )的薄膜.本文制备了两种不同周期的  $BaTiO_3/SrTiO_3$  多层膜,样品 a 的周期为  $66\text{nm}$ ,表示为  $BaTiO_3(33\text{nm})/SrTiO_3(33\text{nm})$ ,样品 b 的周期为  $132\text{nm}$ ,表示为  $BaTiO_3(66\text{nm})/SrTiO_3(66\text{nm})$ .多层膜以  $BaTiO_3$  作为底层, $SrTiO_3$  作为顶层.在相同条件下制备了同厚度的  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  薄膜作比较.

为测量其电学性质,用磁控溅射方法在样品表面镀上直径为  $0.5\text{mm}$  的圆点 Pt 电极,制成 MIM 电容器结构.薄膜的介电系数和损耗与频率的关系及  $C-V$  特性由 HP4192A 阻抗分析仪测量,膜厚由 ET350(Kosaka Laboratory Ltd.)表面粗糙度轮廓仪测出,Rigaku D/MAX3C 型 X 射线衍射仪用于分析薄膜的微观结构.

### 3. 结果与讨论

图 1 显示了薄膜的 XRD 衍射图,从图中可看出无其他相存在,如  $BaCO_3$  和  $SrCO_3$  等出现.薄膜均有较多的峰,显示其为多晶结构,从图 1(a)(b)可看出  $BaTiO_3/SrTiO_3$  多层膜有双峰出现,双峰中相应低角度为  $BaTiO_3$  的特征峰,高角度的为  $SrTiO_3$  特征峰.由于两者晶格常数接近,所以(100)上的双峰并不是很清晰,但随着角度的增大,可观察到(110)和(200)上有明显的双峰.这结果显示,在每层  $750^\circ\text{C}$ ,  $8\text{min}$  退火的条件下, $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  并没有相互扩散形成固溶体,而是形成了多层膜结构.

图 2 是室温下介电系数随频率的变化图,从中可看出多层膜的介电系数比单层膜有明显提高.在频率为  $10\text{kHz}$  时, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ , $BaTiO_3(66\text{nm})/SrTiO_3(66\text{nm})$  和  $BaTiO_3(33\text{nm})/SrTiO_3(33\text{nm})$  的介电系数

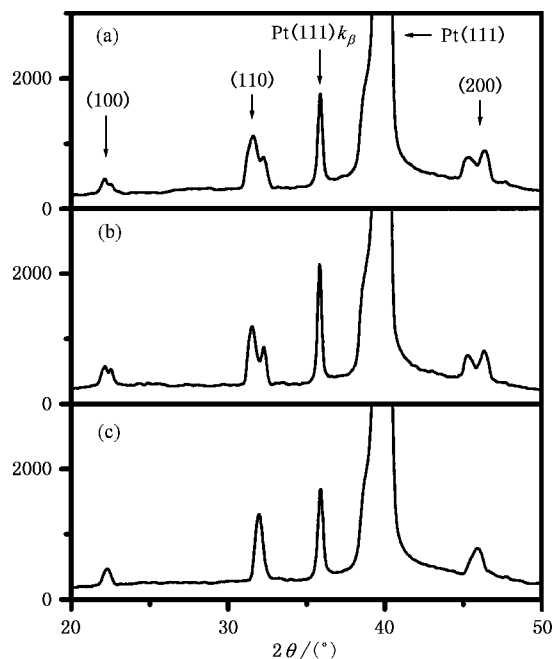


图 1 室温下样品的 XRD 图 (a)  $BaTiO_3(33\text{nm})/SrTiO_3(33\text{nm})$ ; (b)  $BaTiO_3(66\text{nm})/SrTiO_3(66\text{nm})$ ; (c)  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$

分别为  $245$ ,  $381$  和  $595$ .从图 2 中同时能观察到样品的介电系数均随频率的增加而下降,且多层膜比单层膜的介电色散程度略大.根据普适介电模型<sup>[15]</sup>,在低于  $10^9\text{Hz}$  的频率范围内,凝聚态的介电系数与频率的关系应遵从以下指数关系:

$$\epsilon = a + bf^{n-1}, \quad (1)$$

其中  $a$ ,  $b$  是与温度有关的参数, $n$  为弥散系数, $0 < n < 1$ .分别取  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ , $BaTiO_3(66\text{nm})/SrTiO_3(66\text{nm})$  和  $BaTiO_3(33\text{nm})/SrTiO_3(33\text{nm})$  的  $n$  值分别为  $0.961$ ,  $0.854$  和  $0.854$ ,同时各自选取适当的  $a$ ,  $b$  值做模拟曲线.从图 2 中可看到实验数据与拟和曲

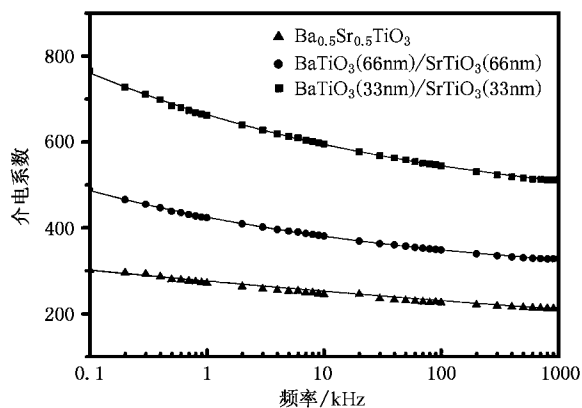


图 2 室温下样品的介电系数随频率变化曲线,虚线为模拟曲线

线符合得很好.  $n$  值的不同表明了多层膜的色散程度不同于单层膜.

在实验中,我们反复测量了薄膜的厚度,发现均在 396nm 左右.另外从图 1 可以看出多层膜的结晶状况未得到明显改善,表明介电增强效应并不是由于结晶状况的明显改善和厚度的因素而引起的.同时,我们在制备薄膜时发现若采用一般的溶胶-凝胶制膜工艺(即每层先在 300—400℃ 之间去掉有机物,成膜后再在 750℃ 左右退火结晶),多层膜相对于单层膜没有明显的介电增强效应,XRD 上也没有明显的双峰存在.本文采用的制膜工艺主要是在沉积每层薄膜后在 750℃ 退火,使其结晶后再沉积另一层薄膜,这样可以有效地阻止界面上成分的扩散,防止固溶体薄膜的形成,使得多层膜较易形成.本文制备的多层膜存在着明显的 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 界面,会引起界面区域成分的不均匀,从而在这一区域产生很多的空间电荷,使这一区域形成了有别于 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 体介质高阻层的低阻层.根据 Maxwell-Wagner 模型,这种串联电容结构可增强多层膜的介电系数.同时由于界面区域的存在,引起多层膜不同于单层膜的频率色散程度.

图 3 是室温下介电损耗随频率的变化图,从中可看出所有样品的介电损耗保持在 0.055 以下.在频率为 10kHz 时, Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>(66nm)/SrTiO<sub>3</sub>(66nm) 和 BaTiO<sub>3</sub>(33nm)/SrTiO<sub>3</sub>(33nm) 的损耗分别为 0.0297, 0.0281 和 0.0330.在低频端和高频段样品的损耗均略有上升.以上研究结果表明,利用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基片上制备的多晶 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 多层膜可以增强薄膜的介电系数,同时其介电损耗相对于均匀薄膜并没有增加.这一特点明显

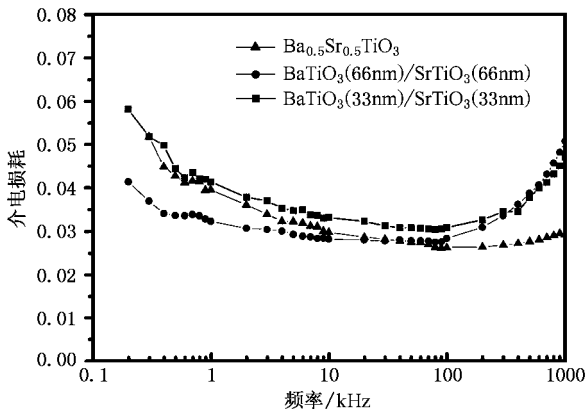


图 3 室温下样品的介电损耗随频率变化曲线

区别于外延生长在氧化物基片上的近单晶超晶格铁电薄膜<sup>[4-7]</sup>,在此类多层膜中,介电系数增强的同时往往伴随着介电损耗的增加,同时观察到介电增强效应的周期尺度明显要小(一般小于 10nm).我们认为多晶多层膜和近单晶多层膜不同的界面层特点会

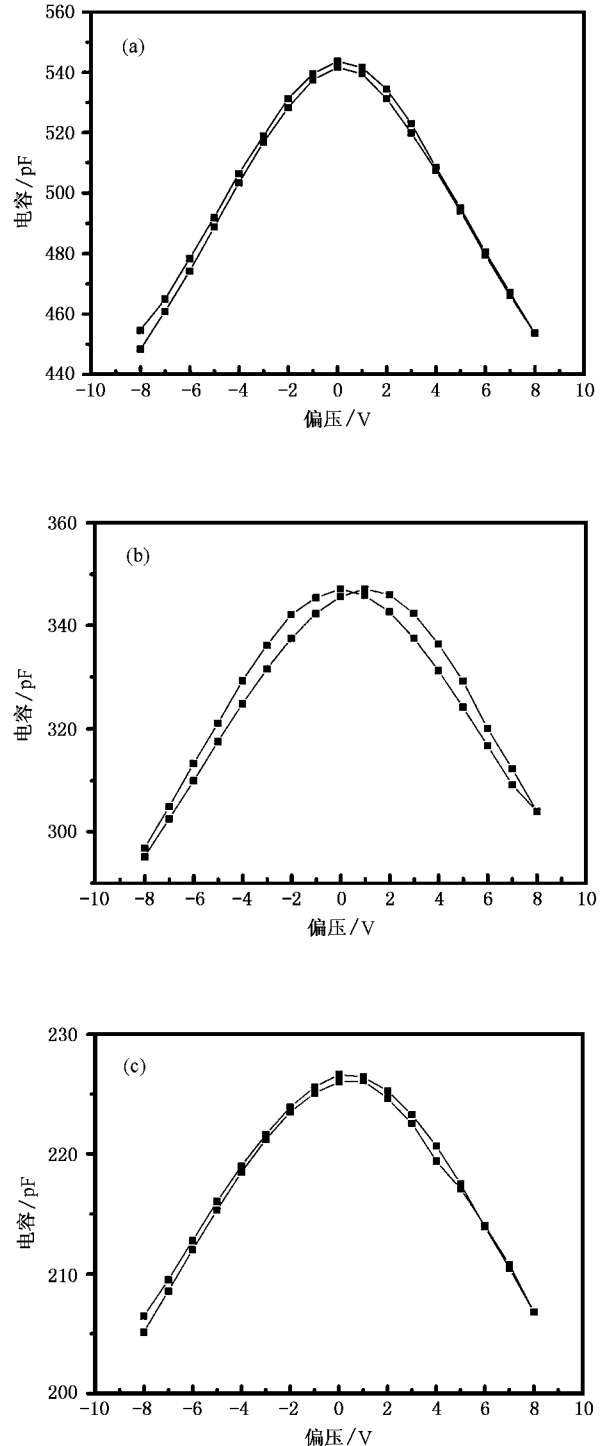


图 4 室温下频率为 500kHz 时,对应于图 1 样品的电容随偏压的变化曲线

引起它们介电增强现象的不同. 在近单晶多层膜中, 由于是外延生长, 在界面上主要是存在晶格失配, 而多晶多层膜的界面上是颗粒结构, 其界面层厚度显然要大, 从而引起介电增强效应出现的尺度也增大. 另外, 在多晶多层膜的界面上, 引起电荷积累的因素主要不是晶格失配, 而是界面层薄膜成分的不均匀引起的, 这一特点可能会导致介电损耗不同于近单晶的多层膜.

图 4 是室温下频率为 500kHz 时样品的电容  $C$  和偏压  $V$  的关系图. 测量时, 信号的振幅为 0.1V, 偏压  $V$  由负值到正值再回到负值扫描一周. 图中可观察到  $\text{BaTiO}_3(66\text{nm})/\text{SrTiO}_3(66\text{nm})$  的  $C-V$  曲线有明显的对称双峰出现, 而  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3(33\text{nm})/\text{SrTiO}_3(33\text{nm})$  的  $C-V$  曲线无双峰出现.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  在室温下呈顺电相, 因而图中无双峰出现. 由于  $\text{BaTiO}_3(33\text{nm})/\text{SrTiO}_3(33\text{nm})$  每一单层很薄, 低于  $\text{BaTiO}_3$  薄膜出现铁电性的临界尺寸  $38\text{nm}^{[16]}$ , 所以同样无双峰出现. 而  $\text{BaTiO}_3(66\text{nm})/\text{SrTiO}_3(66\text{nm})$  每一单层较厚, 高于  $\text{BaTiO}_3$  薄膜出现铁电性的临界尺寸, 因而图中有明显的对称双峰出现.

图 5 是频率为 100kHz 时样品的介电系数随温度(20—120℃)的变化图. 薄膜的介电系数随温度的升高略微下降(介电损耗也表现出同样的趋势). 在测量的温度范围内, 无明显的峰值出现.

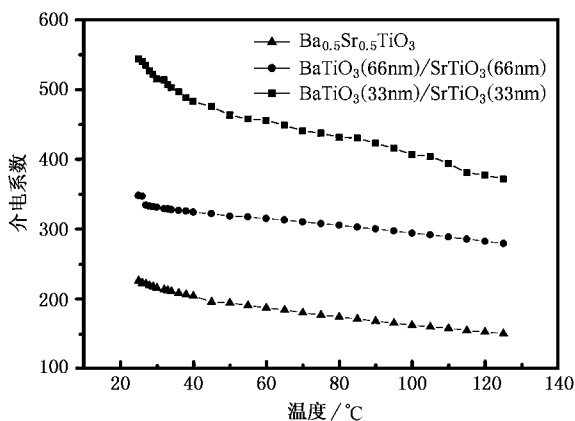


图 5 频率为 100kHz 时样品的介电系数随温度变化曲线

## 4. 结 论

研究表明, 利用溶胶-凝胶法沉积于 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 的衬底上的多晶  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  多层膜相对于同厚度的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜存在明显的介电系数增强效应, 同时保持了较低的介电损耗. 在频率为 10kHz 和室温时,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3(66\text{nm})/\text{SrTiO}_3(66\text{nm})$  和  $\text{BaTiO}_3(33\text{nm})/\text{SrTiO}_3(33\text{nm})$  的介电系数分别为 595, 381 和 245, 损耗为 0.0297, 0.0281 和 0.0330. 研究同时表明,  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  多层膜与单层膜的介电频率色散程度、 $C-V$  特性和介电系数与温度的关系均略有不同. 文中还分析了溶胶-凝胶法制备  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  多层膜的介电增强效应形成的机理.

[1] Fukudo Y, Aoki K, Numata K and Nishimura A 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 2 **34** L1291  
 [2] Auciello O, Scott J F and Ramesh R 1998 *Phys. Today* **51** 22  
 [3] Kingon A I, Streiffer S K, Basceri C and Summerfelt S R 1998 *MRS Bull.* **21**(7) 2820  
 [4] Tabata H, Tanka H and Kawai T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1970  
 [5] Erbil A, Kim Y and Gerhardt R A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1629  
 [6] O'Neill D, Bowman R M and Gregg J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1520  
 [7] Catalan G, O'Neill D, Bowman R M and Gregg J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3078  
 [8] Kanno I, Hayashi S, Takayama R and Hirao T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 328

[9] Qu B D, Evstigneev M, Johnson D J and Prince R H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1394  
 [10] Iijima K, Terashima T, Bando Y, Kamigaki K and Terauchi H 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 2840  
 [11] Qu B D, Zhong W L and Prince R H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11218  
 [12] Tabata H and Kawai T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 321  
 [13] Cui D F et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1878 [in Chinese] 崔大复等 2000 物理学报 **49** 1878  
 [14] Cheng J G et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1006 [in Chinese] 程建功等 2000 物理学报 **49** 1006  
 [15] Zafar S, Jones R E, Chu R, White B, Jiang B, Tanylor D, Zurcher P and Gillespie S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2820  
 [16] Zhong W L, Wang Y G and Zhang P L 1994 *Phys. Lett. A* **189** 121

# Dielectric enhancement in sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayered thin films<sup>\*</sup>

Xu Run Shen Ming-Rong Ge Shui-Bing

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

( Received 20 May 2001 ; revised manuscript received 3 November 2001 )

## Abstract

Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayered thin films have been prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by a sol-gel processing. The X-ray diffraction patterns were composed of two sets of lines, one for BaTiO<sub>3</sub> and the other for SrTiO<sub>3</sub>, indicating that the multilayered thin films were formed. The dielectric constant of the multilayered films was significantly enhanced and the dielectric loss kept low, compared with that of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. A maximum dielectric constant of 595 at 10kHz was observed for a stacking periodicity of 66nm at room temperature and the corresponding dielectric loss was kept low at 0.033. The study indicated that there are small differences between the multilayered films and the uniform films on the dielectric constant frequency dispersion, *C-V* characteristics and the dielectric constant-temperature relation.

**Keywords** : sol-gel processing , multilayered thin films , dielectric enhancement

**PACC** : 8155L , 7755 , 7700

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation for Young Scientists of Jiangsu Province , China ( Grant No. BQ98037 ).