

# 磁控溅射法制备的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜

周小莉<sup>1,2)</sup> 杜丕<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> (台州学院物理系, 临海 317000)

<sup>2)</sup> (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2004 年 5 月 31 日收到, 2004 年 11 月 2 日收到修改稿)

采用溅射方法成功地制备了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜, 用原子力显微镜、x 射线衍射 (XRD) 仪和 LCR 分析仪对样品进行形貌、物相结构和介电性质的研究. XRD 表明, 薄膜比块体的晶格常数小但晶格畸变较大; LCR 测量结果显示, 在相同温度下薄膜比块体的相对介电常数低, 薄膜相对介电常数由低到高转变时对应的温度较高且激活能较大. 分析表明, 薄膜的相对介电常数较低是样品中晶相含量较低、缺陷较多使内部阻挡层电容大量减小、致密度不高引起的. 薄膜中激活能的增大由膜和基底间晶格的不匹配造成膜中的内应力增大、微结构、缺陷和畴等因素决定; 介电常数在低频时的急剧增大, 意味着存在界面极化, 它与界面的缺陷、悬挂键有关.

关键词: 磁控溅射,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 介电常数, 激活能

PACC: 7340R, 7755, 7780

## 1. 引 言

具有高介电常数铁电物质如  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  等已在各种微电子器件上获得了广泛的应用. 然而介电常数较高 ( $\epsilon > 1000$ ) 的物质一般都会伴随着铁电或弛豫行为<sup>[1]</sup>, 从而使介电常数敏感于温度的变化, 导致了器件热稳定性的降低. 前不久, Subramanian 等<sup>[2,3]</sup>报道了具有巨介电常数的  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  材料. 这种材料在 100—600 K 温区内介电常数可达  $10^4$  且基本不随温度变化, 可是当温度冷却到 100 K 时介电常数发生急剧下降 ( $\epsilon \approx 100$ ). x 射线衍射 (XRD)、拉曼散射和中子衍射分析表明, 即使冷却到 35 K 也没有观察到任何长程结构上的相变<sup>[2-7]</sup>. 上述这些特性至今也未见有令人信服的解释.

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  作为一种有应用潜力的材料, 在各方面的应用有可能在薄膜上获得实现<sup>[8]</sup>. 因溅射法制备的薄膜与靶材料组分较接近、膜与基板间的附着性好、可控性和重复性好及可在较大面积上获得厚度均匀的膜<sup>[9]</sup>等优点而备受人们的重视. 在薄膜的低维系统中, 尺寸效应、界面、内应力、电子结构和偶极相互作用等的研究对搞清  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  机理具有重要的理论和实用意义. 本文用溅射法成功地制备了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜, 对其表面形貌、结晶情况、介电性能作了研究, 并与块体的性质进行了比

较, 分析了它们在性能上差异的原因.

## 2. 实 验

以纯度为 99.99% 的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  粉末为原料, 按  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  化学配比混合后球磨 5 h, 先在 950℃ 下预烧 10 h, 在预烧后的材料中适当添加少量聚乙烯醇再经重新研磨后, 在 12 MPa 压力下制成直径 7.2 cm、厚 3.0 mm 的圆片, 然后在 1050℃ 温度下焙烧 26 h. 为了使烧结后的样品有较高的平整度和致密度, 在焙烧过程中控制温度缓慢上升, 并分别在 150, 250, 350, 450℃ 下保温 1 h 以排出气体, 在 850℃ 下保温 1.5 h 以排粘, 使聚乙烯醇完全挥发. 烧结后样品为  $\phi 60 \text{ mm} \times 2.6 \text{ mm}$  的块体, 作为制备  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜的靶材.

实验利用 JCP560B1 型超高真空多功能磁控溅射设备制作  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜. 尽管用溅射法制备的薄膜成分较接近于靶材母体的成分<sup>[9]</sup>, 但在多原子固体的溅射中, 考虑 Ca, Cu 和 Ti 原子的溅射产额不同会使所制成薄膜的组分与靶组分偏离, 我们先对靶材进行预溅射 15—20 h 以适当调整原靶材料中 Ca, Cu 和 Ti 的比例 (靶材料和薄膜间组分的关系将另文报道). 为了便于测量材料的介电特性, 在高质量的单晶硅片上, 采用磁控溅射方法顺序生长 Ti, Ag,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  和 Ag 薄膜. 在底电极 Ag 和衬底间镀

一层 Ti, 这是为了增加衬底与底电极 Ag 间的附着力. 电极的生长工艺过程为: 在  $10^{-4}$  Pa 的高真空背景下, 溅射功率为 20 W, 沉积时间为 1.5 min, 退火温度为 450°C.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜的制备条件为: 在高真空背景下, 射频功率分别为 60 和 100 W, 沉积时间为 3.5 h, 沉积后的膜在 850°C 下退火 1 h. 用以上溅射  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜相同的工艺条件使  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜直接在单晶硅片上沉积用于结晶情况和膜厚的测量.

利用 Keithley 3330 型 LCR 分析仪、G-M203 型致冷机等进行 50—300 K 温度范围内的介电性质测量; 用 AFM- II a 型原子力显微镜 (AFM) 对样品进行形貌观察; 用 XRD 仪 (Rigaku D) 对样品的物相结构进行分析.

### 3. 结果及讨论

图 1 给出了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜的 AFM 形貌, 其中薄膜 A 和薄膜 B 分别是溅射功率为 60 和 100 W 下

制备的薄膜样品. 薄膜 A 样品表面粗糙度为 15.1 nm, 说明 60 W 是较为适中的溅射功率. 在此条件下入射  $\text{Ar}^+$  离子所获得的能量不是太高, 因此溅射沉积速率慢, 被溅射出的原子团到达基底后有时间沿表面迁移, 使之相互结合; 在该溅射功率下, 被溅射出的粒子直径较小较易填入膜层空隙, 最终使膜层显得较平坦. 薄膜 B 样品表面粗糙度为 32.2 nm. 在此条件下, 由于功率较大薄膜沉积速率快, 当先到达基体表面的粒子未及时迁移合并生长, 后面的粒子已经到达, 同时由于粒子直径较大, 需较高的表面迁移能, 因此表面显得粗糙, 存在较多的空洞和疏松等缺陷.

图 2 给出了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  块体和生长在单晶硅上  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜经 850°C 温度退火后得到的 XRD 谱. 从图 2 可看出, 块体基本为纯的 bcc 类钙钛矿结构, 且钙钛矿相的衍射峰强度大. 薄膜出现了较为明显的类钙钛矿相 (220) (400) (422) 之三强峰, 且在 (024) 面上的峰较强. 薄膜在  $2\theta = 33.14^\circ, 61.69^\circ$  位置上出现的是衬底硅的峰. 与块体相比, 薄膜的衍射峰强较弱, 对应的衍射峰位置向大角度方向偏移, 说明薄膜比块体的晶格常数要小. 经计算得到, 块体的晶格常数为  $a = b = 0.739015 \text{ nm}, c = 0.739094 \text{ nm}$ ; 薄膜 A 的晶格常数为  $a = b = 0.738126 \text{ nm}, c = 0.738947 \text{ nm}$ , 薄膜 B 的晶格常数为  $a = b = 0.73561 \text{ nm}, c = 0.735981 \text{ nm}$ . 如果用  $c/a$  的比值作为晶格

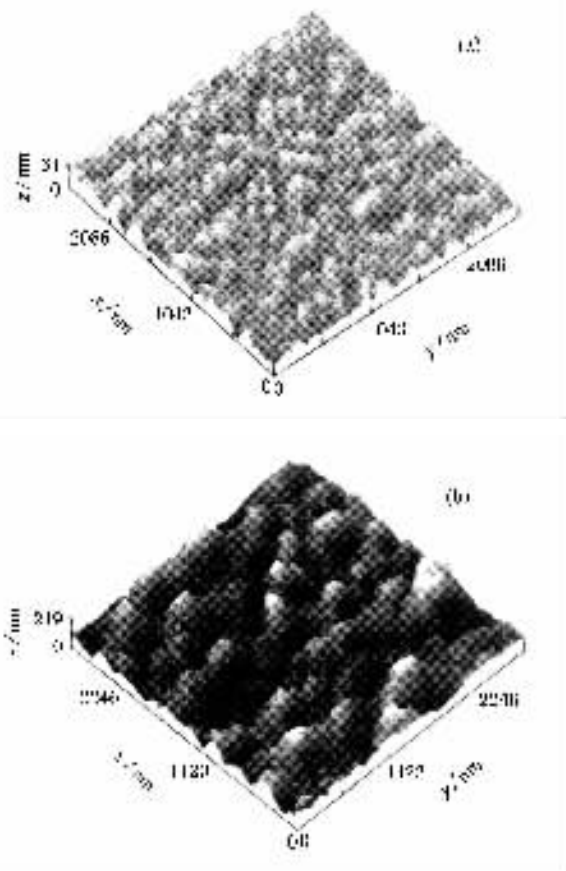


图 1  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜的 AFM 形貌图 (a) 溅射功率为 60 W, (b) 溅射功率为 100 W

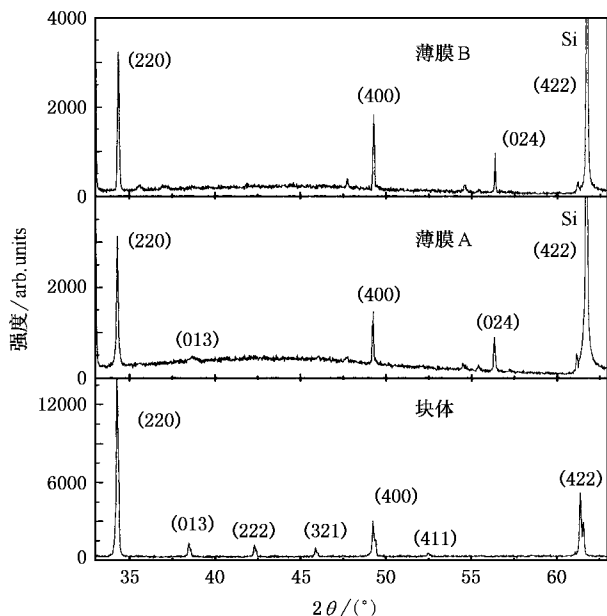


图 2  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜和块体的 XRD 谱

畸变的大小,则可看出薄膜中晶格畸变较大,且膜越薄畸变就越大.这可能是由于较薄的膜比较厚的膜受基底的影响更大造成的.同时,从薄膜的衍射峰向大角度方向偏移也可以判断(422)峰与衬底硅的峰重叠了.

图 3 给出了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜和块体在 10 kHz 工作频率下的相对介电常数与温度的关系.由图 3 可见,样品在低温下具有较小的介电常数,达到某一温度时出现介电常数的突变,发生突变的温度约在 70—170 K 的范围内,高于该转变温度后样品的介电常数基本维持在一个稳定的较高值.块体  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  样品转变温度较低(在 70—120 K 内)转变后的介电常数相对值较高( $10^4$ ).而薄膜对应的转变温度较块体为高,转变后的相对介电常数也较低( $10^3$ ),薄膜 A 的转变温度在 85—170 K 范围内,薄膜 B 的转变温度在 100—190 K 范围内.

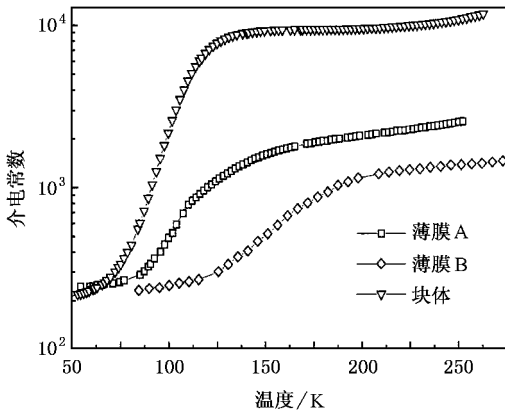


图 3  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜和块体在 10 kHz 工作频率下的相对介电常数与温度的关系

我们曾对  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的制备条件、La(Y)置换 Ca 对  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  介电性能的影响作过较为系统的研究,发现  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  结晶完整性、晶界及缺陷对其巨介电常数的大小、发生低介电常数向高介电常数转变的温度以及对极化粒子温度活化响应弥散程度有直接的影响<sup>[10,11]</sup>.随晶界和缺陷的下降,极化粒子与缺陷相互作用相应减弱,产生松弛极化时需要克服的势垒下降,产生高介电常数时对应的温度也随之降低.从图 2 的 XRD 峰强可粗略估计,薄膜 A 和薄膜 B 含  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  类钙钛矿相的量相当,约是块体中相应含量的 30% 左右.根据过去我们对  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的研究表明,当材料中  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  晶体含量不低于 77.6% 时,样品的相对介电常数可达

$10^4$ ,且此时块体样品中的体积密度与理论密度比达 96% 左右<sup>[10]</sup>.尽管薄膜 A 和薄膜 B 中钙钛矿相含量相当,但从图 3 中可看出薄膜 A 比薄膜 B 的介电常数高.从图 1 可发现,薄膜 B 中有较多的空洞和疏松等缺陷.对于  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  具有高的介电常数这一现象,根据  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  是由带绝缘晶界的半导体晶粒组成且总是孪晶的特点,Subramanian 以及其他一些研究小组提出:内部阻挡电容可能是产生  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  巨介电常数的原因<sup>[2,3,6]</sup>.这一观点是目前较为公认的.结合图 1、图 2 的结果,我们认为薄膜的相对介电常数较低是样品中钙钛矿相的含量低、缺陷较多使内部阻挡层电容大量减少、致密度不高引起的.这个结论与 Subramanian 等学者报道的上述假设性结论相符,与我们过去的研究结果也相一致.

为了确认晶体中晶界和缺陷的下降,产生高介电常数时对应的温度会随之降低、极化粒子与缺陷相互作用相应减弱、产生松弛极化时需要克服的势垒下降的结论,我们进一步研究了样品在不同的测试频率下损耗与温度的关系.图 4 给出了

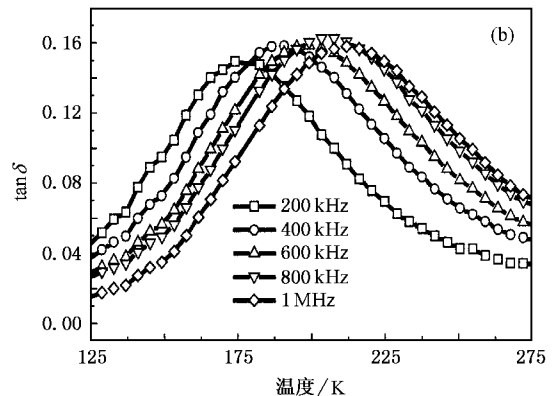
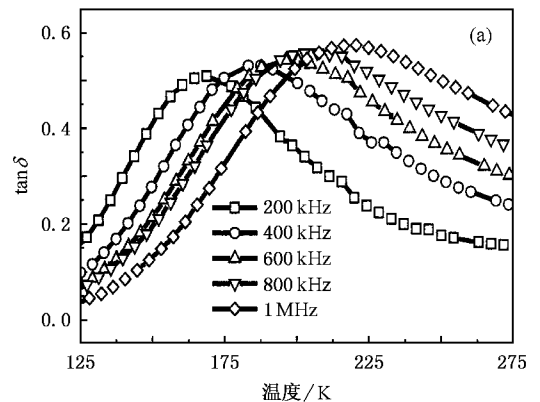


图 4  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  块体和薄膜 A 在不同频率下损耗与温度关系谱 (a)  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  块体, (b)  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  薄膜 A

CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 块体和薄膜 A 样品在不同频率下损耗与温度关系谱,其中图 4(a)为块体损耗谱,图 4(b)为薄膜 A 损耗谱.从图 4 可以看出,损耗与频率、温度有强烈的依赖关系.在一定频率下,损耗在某一温度会出现最大值,偏离巅峰前后损耗值迅速下降,损耗峰有一定的宽度.频率增大,损耗峰向高温方向单调移动.

伴随着缺陷的增加引起介电常数的变化,考虑到钙钛矿相结构产生介电常数的基本原理,即极化偶极子的产生,实际上不同样品产生介电常数的相应极化所需的能量在发生变化.我们根据不同系统在不同频率下的损耗及其与温度的关系,并利用 Arrhenius 公式对系统的损耗进行了分析.由于极化偶极子在体系内随外场频率  $\omega$  振动需克服势垒,其极化偶极子的振动弛豫时间  $\tau$  为

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中  $\tau_0$  为指数前因子,  $H$  为激活能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度.外场频率与极化偶极子发生共振时  $2\pi f\tau = 1$ .在(1)式等号两端分别乘以  $2\pi f$ ,再对其取对数得

$$\ln f + \frac{H}{2.303 k_B T_p} = C, \quad (2)$$

式中  $T_p$  为对应损耗峰值出现时的温度.根据图 4 中 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 块体和薄膜系统的损耗谱,对出现损耗峰值时的温度倒数  $1/T_p$  与外场频率的对数  $\lg f$  作图,由图 5 所示可知,两者的函数关系为符合得较好的线性关系,亦即体系所表现出损耗出现时的温度与频率间的关系满足偶极子模型.事实上直线的斜率反映了相应体系极化偶极子的激活能,显然薄膜

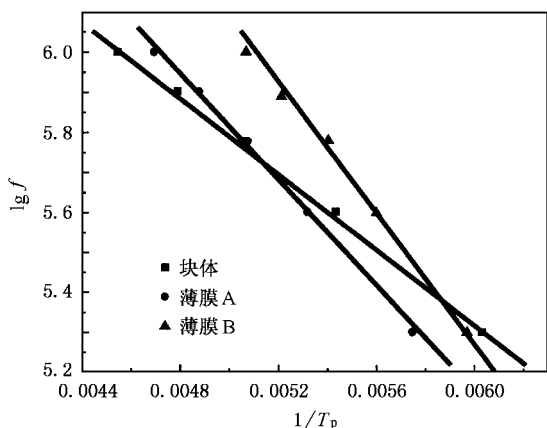


图 5 块体和薄膜的  $\lg f / 1/T_p$  关系图

体系中偶极子激活能要大于块体体系,薄膜 B 的激活能又大于薄膜 A 的激活能.薄膜中激活能的增大反映了膜与基底间晶格的不匹配造成膜中的内应力、微结构、缺陷和畴等因素与块体不同的事实<sup>[6]</sup>.

图 6 给出了 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 薄膜 A 相对介电常数与频率关系谱.从图 6 可以看出,外场频率增大薄膜的相对介电常数迅速减少,当频率大于 80 kHz 时,介电常数几乎不随频率变化.文献<sup>[12]</sup>的工作指出,介电常数与频率的这种依赖关系与 Goswami 等提出的模型相符.我们认为介电常数在低频时的急剧增大可能与界面的空间电荷有关,因为制备薄膜过程使用的溅射使界面中一定存在缺陷.这些缺陷将俘获空间电荷从而形成偶极子,而界面原子不与颗粒内部发生键合<sup>[13]</sup>,因此界面中有大量的悬挂键存在.由于悬挂键的数量远大于缺陷的数量时会对材料的介电行为产生强烈的影响<sup>[13]</sup>,所以我们认为低频下薄膜相对介电常数迅速减小与悬挂键的存在有关.

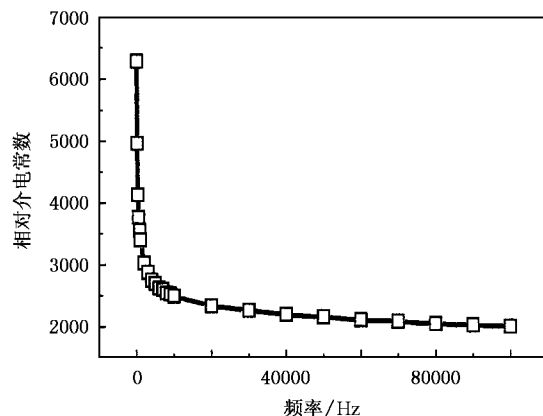


图 6 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 薄膜相对介电常数与频率关系谱

## 4. 结 论

采用溅射方法成功地制备了 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 薄膜,用 AFM, XRD 仪和 LCR 分析仪对样品进行形貌、物相结构和介电性质研究. XRD 分析表明,薄膜比块体的晶格常数小但晶格畸变较大; LCR 测量结果显示,在相同温度下薄膜比块体的相对介电常数低,薄膜相对介电常数由低到高转变时对应的温度较高且激活能较大.分析表明,薄膜的相对介电常数较低是样品中有较多的缺陷使内部阻挡层电容大量减小、致密度不高引起的.薄膜中激活能的增大由膜与基底间晶格的不匹配造成膜中的内应力、微结构、缺陷

和畴等因素决定.介电常数在低频时的急剧增大,意味着存在界面极化,它与界面的缺陷、悬挂键有关.

- [ 1 ] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M *et al* 2001 *Science* **295** 673
- [ 2 ] Subramanian M A , Dong L , Duan N *et al* 2000 *Solid State Chem.* **151** 323
- [ 3 ] Ramirez A P , Subramanian M A , Gardel M *et al* 2000 *Solid State Commun.* **115** 217
- [ 4 ] Subramanian M A , Sleight A W 2002 *Solid State Sci.* **4** 347
- [ 5 ] Derek C , Sinclair T , Adams B *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2153
- [ 6 ] Si W , Cruz E M , Johnson P D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2056
- [ 7 ] Lixin H , Neaton Morrel J B , Cohen H 2000 *Phys. Rev. B* **65** 214112
- [ 8 ] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics Physics* ( Beijing : Science Press )( in Chinese )[ 钟维烈 1996 铁电体物理学(北京 科学出版社 )]
- [ 9 ] Yang B C , Wang W S 1997 *Physics and Technology of Thin Films* ( Chengdu : Electronic Science and Technology University Press )( in Chinese )[ 杨帮朝、王文生 1997 薄膜物理与技术(成都 :电子科技大学出版社 )]
- [ 10 ] Zhou X L , Du P Y 2005 *J. Inor. Mater.* **20** 484( in Chinese )[ 周小莉、杜丕一 2005 无机材料学报 **20** 484 ]
- [ 11 ] Zhou X L , Du P Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 348( in Chinese )[ 周小莉、杜丕一 2005 物理学报 **54** 348 ]
- [ 12 ] Zhao Y L , Jiao Z K , Cao G H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1500( in Chinese )[ 赵彦立、焦正宽、曹光早 2003 物理学报 **52** 1500 ]
- [ 13 ] Ye X S , Sha J , Chen B *et al* 1997 *J. Zhejiang Univ.* **31** 421 [ 叶锡生、沙健、陈斌等 1997 浙江大学学报 **31** 421 ]

## CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> films prepared by magnetron sputtering

Zhou Xiao-Li<sup>1</sup> Du Pi-Yi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>( Department of Physics , Taizhou University , Linhai 317000 , China )

<sup>2</sup>( State Key Laboratory of Silicon Materials , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 31 May 2004 ; revised manuscript received 2 November 2004 )

### Abstract

Thin  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic films have been successfully fabricated by a magnetron sputtering method and the surface morphology , microstructure and dielectric property of the samples have been measured by using atom force microscope , x-ray diffractometer(XRD) and LCR meter. XRD patterns show that the lattice constant of the films is less than that of the bulk materials , while the distortion of the lattice in the films is comparatively larger. LCR results show that the relative dielectric constant of the films is lower than that of the bulck materials at fixed temperature , and the temperature at which the dielectric constant transits abruptly is higher and the activation energy of the films is larger. Further analysis shows that the lower crystallinity and more defects in the samples result in the rapid decrease of the barrier layer capacity and film density , which should be responsible for the lower relative dielectric constant. The increase of the activation energy in the samples depends mainly on the factors such as internal stress , microstructure , defect and domain etc. The rapid increase of the dielectric constant in lower frequency range implies that there exists interface polarized phenomenon in the samples , which is related to the defects and dangling bonds on the interface.

**Keywords** : magnetron sputtering ,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  , dielectric constant , activation energy

**PACC** : 7340R , 7755 , 7780