

两种不同 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 薄膜介电-温度特性的研究*

唐秋文 沈明荣† 方 亮

(苏州大学物理科学与技术学院, 薄膜材料江苏省重点实验室 苏州 215006)

(2005 年 5 月 8 日收到, 2005 年 8 月 15 日收到修改稿)

研究并比较了两种不同 $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BSTO) 薄膜介电-温度特性. 采用脉冲激光沉积技术在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) 衬底上制备 BSTO 薄膜, 发现制备条件的不同, 可以得到介电性质完全不同的 BSTO 薄膜. 在 550°C 和氮气气氛下制备的 BSTO 薄膜在常温下具有很高的介电常数, 在 10kHz 下, 超过 2500, 并在 200K 温度以上介电常数基本不变. 它的一些电学性质不同于在正常条件 (650°C 和氧气气氛) 制得的 BSTO 薄膜, 而类似于目前广泛报道的巨介电常数材料如 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. 两种薄膜介电性质测试结果表明: 氧气气氛下制备的 BSTO 薄膜呈现铁电-顺电相变, 符合居里-外斯定律; 低温氮气气氛下制备的 BSTO 薄膜, 介电弛豫时间和温度的关系符合德拜模型, 是热激发弛豫. 文中给出了产生这种介电特性的初步解释.

关键词: 薄膜, 脉冲激光沉积, 介电弛豫

PACC: 6770, 81151, 7740

1. 引 言

由于微电子器件尺寸的不断缩小, 高介电常数氧化物薄膜在微电子器件中起着重要作用, 例如在动态随机存储器上有很好的应用^[1,2]. 最近钙钛矿结构薄膜 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)^[3] 和非钙钛矿结构薄膜 $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO)^[4] 和 Ta_2O_5 ^[5] 被报道在常温下具有非常高的介电常数, 可达 10^3 — 10^5 , 并且在很大的温度范围内其介电常数受温度影响很小. 在低温下它们也有相似的介电特性, 当温度低于某一数值时, 其介电常数会突然下降, 并且这温度值和频率有关. 这种薄膜具有高介电常数的原因一般有两种解释: 一种认为是晶粒半导、晶界绝缘机理^[6], 另一种认为是电极的影响^[7]. 本文在 550°C 和 1Pa 氮气气氛沉积条件下, 在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) 衬底上利用脉冲激光技术制备的 $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BSTO) 薄膜也具有上述介电特性, 它的介电常数在常温下、 10kHz 时超过 2000. 我们知道一般在氧气气氛中沉积的 BSTO 结晶薄膜具有铁电性, 在居里点附近也具有较高的介电常数, 但介电常温下一般不超过 1000 ^[8]. 为此我们制备了这两种薄膜, 测试和比较了它们的结构、形

貌和电学特性, 以便理解这两种薄膜的介电特性相差如此之大的原因.

2. 实验方法

利用 248nm KrF 准分子激光器在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) 衬底上沉积 BSTO 薄膜. 让激光束经过石英窗口聚焦在 BSTO 靶材上, 激光束频率 5Hz , 能量密度 $1.6\text{J}/\text{cm}^2$ 左右, 靶材通过常规的烧结方法制备, 直径为 2cm . $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) 衬底被放置在平行于靶材 4cm 处. 沉积前, 利用涡轮分子泵将真空室预抽至 $2.66 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 然后, 样品 1 将高纯氧通入腔内, 在基片温度为 650°C , 20Pa 的氧气气氛下沉积薄膜. 样品 2 将高纯氮通入腔内, 在基片温度为 550°C , 1Pa 的氮气气氛下沉积薄膜. 为了电学测量, 在薄膜表面盖上小孔直径为 0.28mm 掩膜后, 用射频磁控溅射的方法镀上 Pt 点电极. 介电性质和频率的关系用 HP4294 阻抗分析仪在频率从 100Hz — 1MHz 范围内测量. 温度和介电性质的关系用 HP4284 阻抗分析仪在温度从 120 — 380K 范围内测量, 温度由计算机控制的 Delta 9023 炉来控制. 薄膜结构用 Rigaku D/MAX 3C XRD 衍射仪 ($\text{Cu } K\alpha$ 射线、 40kV) 分析. BSTO 薄膜的

* 国家自然科学基金(批准号:10204016)资助的课题.

† E-mail: mrshen@suda.edu.cn

表面形貌用 Hitachi S-5750 扫描电镜分析.膜厚用 ET350 表面粗糙度轮廓仪测出.

3. 结果和讨论

我们采用通常的 BSTO 薄膜制备条件,即在 650℃和 20Pa 氧气氛下沉积了 BSTO 薄膜,膜厚约为 350nm.在图 1 给出的 XRD 图上出现了明显的 (100)(200)(110)峰,这和 BSTO 靶材的成分一致,说明此时的薄膜是多晶的钙钛矿结构.同时在图 1 中的 SEM 图上也能明显看到颗粒较大的均匀晶粒(60nm 左右).图 1 显示在该条件下制备的薄膜具有良好的结晶度.

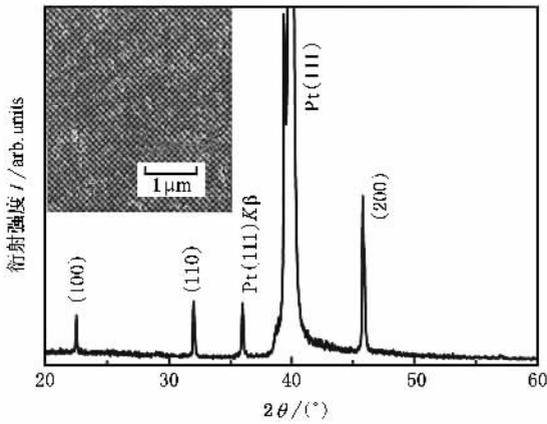


图 1 650℃和 20Pa 氧气氛下沉积的 BSTO 薄膜的 XRD 图和 SEM 图

该 BSTO 薄膜在不同频率下介电常数及介电损耗和温度的关系由图 2 给出,介电常数 ϵ 随温度降低出现一个平缓峰, ϵ 的峰值温度 T_m 随频率降低而降低,大小则相反,在 T_m 附近表现强烈的频率色散,频率色散度 $\Delta T_{(\epsilon, 0.1-10\text{kHz})} = 4^\circ\text{C}$. 同时在 T_m 附近还表现强烈的弥散相变. BSTO 薄膜的介电损耗和温度的关系也表现弛豫特征. 1kHz 时介电常数的倒数 $1/\epsilon$ 和温度 T 的关系由图 3 给出,同时图 3 还给出了把实验数据依据居里-外斯定律 $1/\epsilon \propto (T - T_m)$ 拟合的 $1/\epsilon-T$ 曲线. 在 $T_m = -90^\circ\text{C}$ 到 $T_{\text{dev}} = -28^\circ\text{C}$ 时曲线不遵从居里-外斯定律,曲线在高于居里点的一定温度范围内 ($\Delta T = T_m - T_{\text{dev}}$) 偏离居里-外斯定律,但在 $T > T_{\text{dev}}$ 时符合居里-外斯定律,这是铁电弛豫的显著特征之一. 综合上述介电性质的特点,在 650℃和 20Pa 氧气氛压强下沉积的 BSTO 薄膜呈现铁电-顺电相变,该相变是弥散型的,与文献报道一

致^[9,10]. 虽然 BSTO 晶体或陶瓷是正常的铁电体,不表现出介电弛豫行为,但薄膜中的颗粒小尺寸和电极与膜的界面层等因素都有可能引起弥散型的相变^[7].

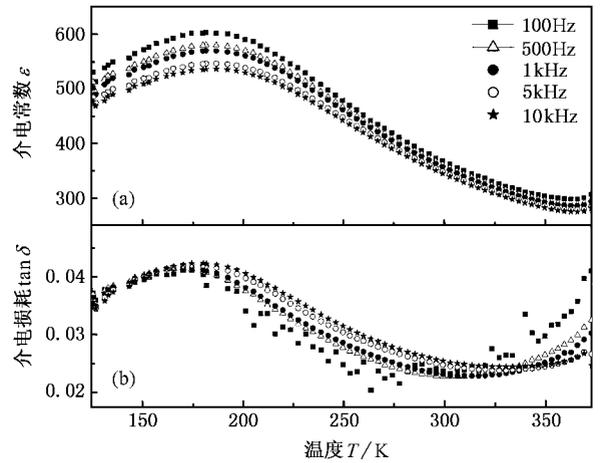


图 2 650℃和 20Pa 氧气氛下沉积的 BSTO 薄膜在不同频率下 (a)介电常数 ϵ 和温度 T 的关系 (b)介电损耗 $\tan \delta$ 和温度 T 的关系

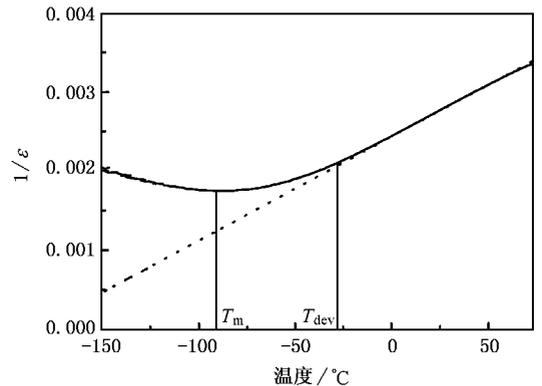


图 3 650℃和 20Pa 氧气氛下沉积的 BSTO 薄膜在 1kHz 频率时,介电常数的倒数 $1/\epsilon$ 和温度 T 的关系(虚线为基于居里-外斯定律拟合曲线)

我们用同样的靶材在 550℃和 1Pa 氮气氛下沉积的了 BSTO 薄膜,膜厚约为 350nm.从图 4 给出的 XRD 图中可以看到(110)和(211)BSTO 钙钛矿结构衍射峰,但峰很弱且宽;SEM 图中薄膜很均匀,但晶粒很小.图 4 说明薄膜结晶度不好.在这一温度下 BSTO 薄膜结晶很困难在其他文献中也报道过^[8,11].

图 5 给出了氮气氛下沉积的 BSTO 薄膜在不同频率下介电常数和损耗与温度的关系.在 100Hz 到 10 kHz 频率范围内,当温度超过 200K 时,介电常数

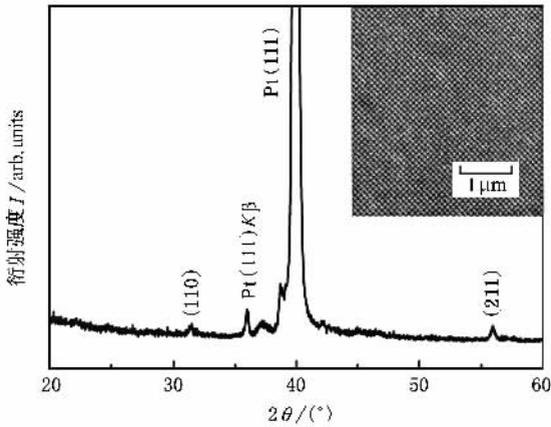


图4 550℃和1Pa氮气氛下沉积的BSTO薄膜的XRD图和SEM图

超过2000,并且在很大的温度范围内其介电常数基本保持不变.然而,当温度降低到某一值时,介电常数随温度的下降快速下降.相应的在 $\tan\delta-T$ 曲线上有一宽峰,并且随着频率的减小这个峰向低温方向移动.从图5可以发现虽然薄膜结晶度不好,但在氮气氛下沉积的BSTO薄膜,室温介电常数远高于上述正常条件下制备的BSTO薄膜的介电常数,同时伴随大的介电损耗.比较图1和图4可以发现,正常条件下(650℃和20Pa氧气氛)制备的BSTO薄膜具有(100)择优取向,而在低温氮气氛下沉积的薄膜是随机取向.研究表明(100)择优取向的BSTO薄膜较随机取向的BSTO薄膜具有较高的介电常数^[12,13].因此本文得到的低温氮气氛下沉积薄膜的高介电常数不应起因于薄膜的随机取向.另外,低温氮气氛下沉积薄膜的介电常数和损耗在200K左右时随温度的急剧变化显然不遵从居里-外斯定律,因此不是正常的铁电相变.

然而氮气氛下沉积的BSTO薄膜在不同频率下的温度-介电特性却非常类似于钙钛矿结构薄膜 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)^[3]和非钙钛矿结构薄膜 $\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.93}\text{O}$ (LTNO)^[4]和 Ta_2O_5 ^[5],说明了图5显示的BSTO薄膜在200K温度以下的异常介电特性不是正常的铁电相变过程,而是热激发弛豫过程.为此我们测量了介电弛豫时间 τ 和温度倒数 $1/T$ 的关系,由图6给出,其中 τ 和 T 由图5中 $\tan\delta-T$ 曲线峰值的温度 T 和频率 f ($\tau = 1/f$)决定.根据介电弛豫理论,介电弛豫时间和温度的关系可由德拜关系式表达

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T),$$

其中 $\tau_0 = 5.08 \times 10^{-10}$ s为自然弛豫时间, $U = 0.2$ eV

为活化能.用上述表达式计算得到的结果和实验结果很接近,这可以从图6看出.所以我们认为 $\epsilon-T$ 曲线中介电常数在200K时突变是空间电荷热激发的弛豫过程.在低温区,温度降到很低时空间电荷电偶极子的热运动动能减小,出现所谓的‘冻结’态.相对于外加电场,极化衰退,所以 ϵ 趋于极小,也因此频率越低,突变温度越低.图6中可看到随着温度的升高,弛豫时间快速减小,说明电偶极子的密度增加并且极化过程加快.所以550℃和1Pa氮气氛下沉积的BSTO薄膜应是空间电荷热激发的弛豫薄膜.

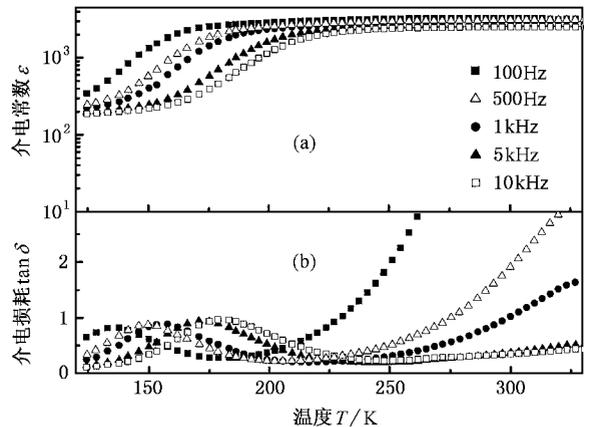


图5 550℃,1Pa氮气氛下沉积的BSTO薄膜在不同频率下(a)介电常数 ϵ 和温度 T 的关系(b)介电损耗 $\tan\delta$ 和温度 T 的关系

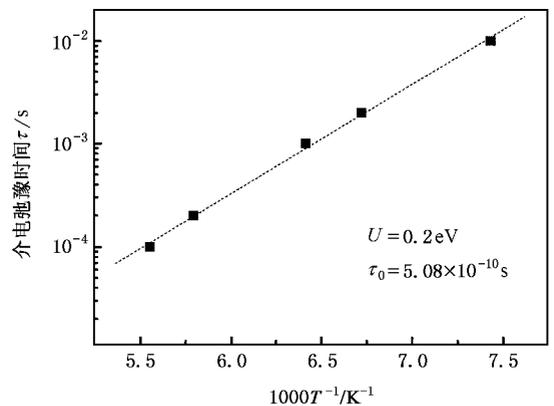
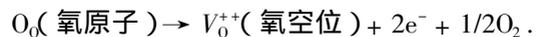


图6 550℃,1Pa氮气氛下沉积的BSTO薄膜介电弛豫时间 τ 和温度倒数 $1/T$ 的关系(虚线为基于德拜关系拟合曲线)

我们认为在氮气氛下沉积的BSTO薄膜会存在氧空位,其过程为



金属电极和BSTO薄膜之间的界面层上将形成肖特基势垒,当载流子浓度达到一定量时,肖特基势垒的耗尽层宽度的典型值范围从1nm—10nm^[14],远小于

薄膜的厚度 350nm,那么 Pt/BSTO/Pt 电容值就由肖特基势垒决定,与 BSTO 本身的介电常数关系不大,因此虽然在 550°C 和 1Pa 氮气氛下沉积的 BSTO 薄膜结晶度不好,但仍表现出高介电常数.

4. 结 论

采用脉冲激光沉积的方法,改变沉积条件,在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)衬底上制备了两种介电性质有明

显区别的 BSTO 薄膜.一种是正常的 BSTO 铁电弛豫薄膜(在 650°C,20Pa 氧气氛下沉积),另一种是高介电常数的 BSTO 热激发的弛豫薄膜(在 550°C,1Pa 氮气氛下沉积).通过对两种 BSTO 薄膜制备条件的比较,以及对温度和介电常数关系的分析,初步探讨了两种薄膜介电弛豫的不同机理:前者是结构相变引起的铁电弛豫,后者是热激发弛豫.同时我们认为 Pt 电极和薄膜接触的肖特基势垒是引起在 550°C 和 1Pa 氮气氛下沉积的 BSTO 薄膜高介电常数的原因.

-
- [1] Dong Z G , Shen M R , Xu R *et al* 2002 *Acta Phy. Sin.* **51** 2896 (in Chinese) [董正高、沈明荣、徐 闰等 2002 物理学报 **51** 2896]
- [2] Cheng J G , Meng X J , Tang J *et al* 2000 *Acta Phy. Sin.* **49** 1006 (in Chinese) [程建功、孟祥建、唐 军等 2000 物理学报 **49** 1006]
- [3] Homes C C , Vogt T , Shapiro S M , Wakimoto S , Ramirez A P 2001 *Science* **293** 673
- [4] Wu J , Nan C W , Lin Y H , Deng Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 217601
- [5] Losad N N , Ruis G J , Morks E V , Morpurgo A F 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 8087
- [6] Adams T B , Sinclair D C , West A R 2002 *Adv. Mater.* **14** 1321
- [7] Lunkenheimer P , Fichtl R , Ebbinghaus S G , Loidl A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 172102
- [8] Zafar S , Hradsky B , Gentile D , Jone P E , Illespie S G 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3890
- [9] Zhu X , Chong N , Chan H L , Choy C , Wong K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3376
- [10] Tao Y M , Jiang Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 1149
- [11] Fang L , Shen M R 2003 *Thin Solid Films.* **440** 60
- [12] Lee B T and Hwang C S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 124
- [13] Goux L , Gervais M , Catherinot A , Champeaux C , Sabary F 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids.* **303** 194
- [14] Sze S M 2002 *Semiconductor devices , physics and technology* (2nd-ed) (New York : John Wiley & Sons , Inc.) p173

Comparison of temperature-dependent dielectric characteristic in two different (Ba ,Sr)TiO₃ films *

Tang Qiu-Wen Shen Ming-Rong Fang Liang

(Jiangsu Key Laboratory of Thin Films , Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

(Received 8 May 2005 ; revised manuscript received 15 August 2005)

Abstract

A high dielectric constant of 2500 near room temperature was observed in (Ba_{0.5} Sr_{0.5})TiO₃(BSTO) film prepared by pulsed-laser deposition (PLD) on Pt/Ti/SiO₂/Si (100) substrate at 550°C in N₂ atmosphere. The dielectric constant is weakly temperature dependent above 200 K. The dielectric behavior of this film is different from the BSTO film deposited in the O₂ atmosphere , but very similar to that reported for the so-called “ colossal ” dielectric constant materials , such as CaCu₃Ti₄O₁₂ . The film prepared in O₂ atmosphere at 650°C shows normal ferroelectric phase transition , which are fitted with Curie-Weiss law. However, for the film prepared in N₂ atmosphere at 550°C , the temperature dependence of dielectric relaxation can be characterized by a thermally excited relaxation process. Such anomalous dielectric response of the BST films is ascribed to the formation of the Schottky barrier between the metallic electrode and the film surface .

Keywords : films , pulsed laser deposition , dielectric relaxation

PACC : 6770 , 81151 , 7740

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10204016).