

溶胶-凝胶法制备 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜 及其介电和漏电特性研究*

贾建峰 黄 凯 潘清涛 李世国 贺德衍†

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2005 年 7 月 29 日收到, 2005 年 11 月 3 日收到修改稿)

采用改进的溶胶-凝胶方法在 $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ 衬底上制备了 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜. 实验结果表明, MgO 层的引入改变了 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 的介电特性和漏电流行为, 使薄膜的漏电流降低了 3 个数量级, 但介电常数也有相应降低. 漏电流的显著降低是由 MgO 子层的高阻特性以及微量 Mg 向 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 晶格中扩散造成的.

关键词: $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜, 漏电流, 介电常数

PACC: 7755, 7780, 8115

1. 引 言

在微电子材料研究中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (BST) 集 BaTiO_3 的高介电常数和 SrTiO_3 的结构稳定性特点于一体, 具有高介电常数、高击穿场强、显著的介电可调性以及优良的热释电特性, 是用于动态随机存取存储器件 (DRAM)^[1]、集成微波器件^[2]和非致冷红外焦平面阵列^[3]的优选材料. 调控 BST 组成中 Ba 与 Sr 的原子含量比可以得到具有不同居里温度, 不同介电、热释电和铁电性能的 BST 材料^[4].

然而, 要将 BST 材料应用到 DRAM 器件还有许多技术问题需要解决, 其中之一就是如何降低漏电流以保证器件正常工作. 近年来, 围绕该问题人们开展了许多研究工作, 并已取得了一定的进展. 通过研究漏电机制发现, 器件漏电流的大小主要取决于 BST/电极界面形成的势垒高度和耗尽层厚度. 通常认为, 在 BST 薄膜电容器中存在两种主要传导机制——肖特基发射和 Fowler-Nordheim (FN) 隧穿^[5], 前者与 BST/电极界面的势垒高度有关, 后者主要取决于耗尽层厚度. 在未掺杂的 BST 薄膜中, 由于通常存在大量的氧空位缺陷而呈现 n 型半导体传导特性, 因此用于器件后漏电流较大. 若在 BST 薄膜中

掺入 Mn, Ni 等受主杂质, 由于杂质对氧空位的补偿作用使 BST/电极界面的耗尽层厚度增加, 势垒增高, 从而可以有效降低 BST 薄膜电容器的漏电流^[6]. 但是, 掺杂往往会使得薄膜介电性能大幅降低, 并造成薄膜表面粗糙度增加^[7].

MgO 由于具有介电损耗小, 与 BST 之间原子互扩散系数小、晶格失配度小等特点常常用作生长 BST 薄膜的衬底或作为在单晶 Si 上生长 BST 薄膜的缓冲层材料^[8]. MgO 的带隙宽度约为 9.0 eV, 远大于 BST 的带隙宽度 (约 3.3 eV), 因而其电阻率很高, 但介电常数很小, 约为 8.9. 另一方面, LaNiO_3 (LNO) 常常也作为生长 BST 薄膜的缓冲层材料^[9], 而且由于它所具有的高电导率特性, 同时也可以作为 BST 薄膜电容器的底电极材料.

本文在降低铁电 BST 薄膜电容器漏电流方面进行了新的尝试. 考虑到 MgO 和 LNO 的材料特性, 我们以 LNO 薄膜作为底电极和生长 BST 薄膜的缓冲层材料, 在单晶 $\text{Si}(100)$ 衬底上用改进的溶胶-凝胶法制备了具有多层 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 异质结构的 BST 薄膜电容器, 研究了这种结构的介电特性和漏电流行为, 发现 MgO 高阻层的引入有效地抑制了铁电 BST 薄膜电容器的漏电流.

* 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助的课题.

† E-mail: hedy@lzu.edu.cn

2. 实 验

2.1. LaNiO_3 薄膜的制备^[10]

将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 1:1 的摩尔比溶于分析纯的无水乙醇中, 并加入少量表面活性剂聚乙二醇, 充分搅拌后经水解形成溶胶. 然后用乙醇将其浓度调整为 0.3 mol/L, 过滤后备用. 在无尘操作箱中, 将经清洗、烘干的 $\text{Si}(100)$ 晶片浸入上述溶胶中, 由提拉装置以 2 mm/s 的速率从溶液中垂直拉出, 形成湿膜. 在 150 °C 下烘烤 5 min 除去残余溶剂, 350 °C 下保温 5 min 使硝酸盐分解形成 LNO 非晶薄膜. 重复上述过程以达到所需薄膜厚度(约 50 nm). 最后在 750 °C 温度下处理 30 min 使薄膜晶化.

2.2. $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜的制备

配制两种前驱溶液分别用于旋涂制备 MgO 和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 子层. 为了配制 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 前驱液, 首先将 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 SrCO_3 按 8:2 的摩尔比加入过量的冰醋酸溶液中, 在 60 °C 下持续搅动使其完全溶解得到溶液 A. 再按 $\text{Ba}:\text{Ti} = 8:10$ 的摩尔比将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于适量的无水乙醇中, 并加入少量的螯合剂乙酰丙酮, 充分搅动使其完全混合制得溶液 B. 然后在不断搅动下将溶液 A 缓缓滴入溶液 B 中, 并持续搅动 30 min 形成溶胶. 用醋酸将溶胶浓度稀释为 0.3 mol/L, 过滤后待用. MgO 前驱液的配制是将 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于适量的无水乙醇中, 并加入少量的表面活性剂聚乙二醇, 持续搅动使其完全溶解, 最后用无水乙醇将溶胶浓度调整为 0.1 mol/L, 过滤待用.

在准备好的 LNO/ $\text{Si}(100)$ 衬底上首先涂覆 MgO 子层, 再涂覆 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 子层, 重复该过程到所需的结构层数和厚度. 各子层的制备均经历如下工艺流程: 首先, 用涂胶机以 4000 r/min 的转速均膜 30 s 得到湿膜; 其次, 在 150 °C 下烘烤 5 min 除去残余溶剂, 在 350 °C 下保温 5 min 使其中的有机盐发生热分解; 最后, 在氧气气氛中 750 °C 下保持 30 min 使样品晶化. 本文研究的样品结构为 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3/\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3/\text{MgO}$, 即由三层 MgO 和两层 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 构成. MgO 子层的厚度约为 30 nm, $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 子层的厚度约为 350 nm. 样品的总厚度约为 790 nm. 为了对比, 我们还制备了具有同样厚

度的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜.

为了测量样品的 $C-V$ 和 $I-V$ 特性, 在样品表面蒸镀了一对直径为 0.8 mm 的圆形 Al 电极, 它们与 LNO 底电极一起构成了以 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜或 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜为电介质的双平行板电容器.

2.3. 样品测试

采用椭圆偏振法确定了薄膜的厚度. 用 Rigaku RINT 2400 型($\text{Cu } K\alpha_1$ 线) X 射线衍射(XRD)仪分别对 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜进行了物相分析. 用 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜(SEM)研究了样品的表面微观形貌. 用 HP-4194A 型阻抗分析仪测量了薄膜的 $C-V$ 特性, 测试信号频率为 100 kHz. 用 Keithley 6517A 型静电计测试了薄膜的 $I-V$ 特性.

3. 结果及讨论

图 1 为 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜(a)和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜(b)的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 两种薄膜均为(110)择优取向的钙钛矿多晶结构. 由于多层薄膜的衍射峰位置与 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜的衍射峰位置几乎一致, 可以认为 MgO 层的引入并没有明显改变 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 相的晶格常数. 这说明 Mg 向 BST 晶格中的扩散系数非常小. 图 1(a)所示的 XRD 谱呈现出中心位于 $2\theta = 36.91^\circ$ 的衍射峰, 可以确定为 $\text{MgO}(111)$ 衍射峰. 因为 MgO 子

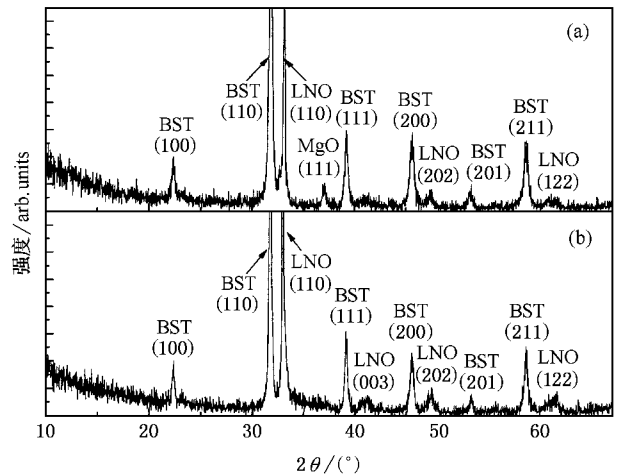


图 1 $\text{MgO}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜(a)和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜(b)的 XRD 谱

层比较薄,所以衍射峰的强度很弱.除此之外,在图 1(a)的 XRD 谱中并没有其他衍射峰出现,说明 MgO 与 BST 之间没有互反应发生.

图 2 所示为 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜的 SEM 表面形貌.从图 2 可以看出,样品表面非常平整、均匀、致密.

图 3 分别是 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜(a)与 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜(b)的 $\epsilon-V$ 特性曲线.从图 3

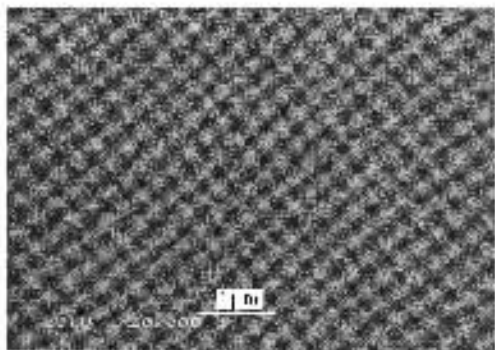


图 2 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜的 SEM 表面形貌

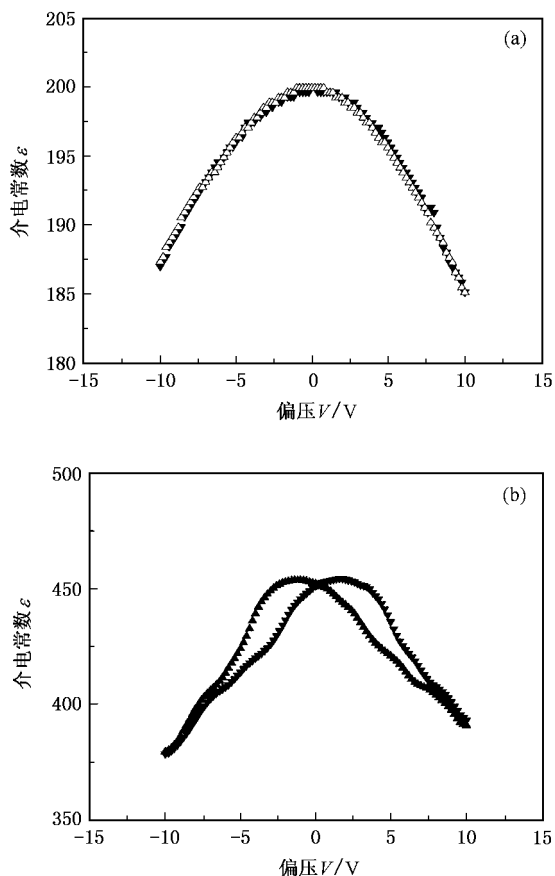


图 3 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜(a)和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜(b)的 $\epsilon-V$ 特性曲线

可以发现,由于 MgO 层的引入,多层薄膜的介电常数大幅度降低.这可能是由两种因素造成.其一,多层薄膜可以等效为 MgO 与 BST 的串联电容结构^[11],由于 MgO 的介电常数很低,串联的结果使得多层薄膜的总有效介电常数大幅度降低.其二,由于少量 Mg 扩散进入了 BST 晶格使其晶化质量降低,进而使 BST 的介电常数变小,造成多层薄膜的总有效介电常数降低.减小 MgO 层的厚度可以降低 MgO 层对薄膜介电常数的影响,而少量 Mg 向 BST 晶格中的扩散对薄膜介电常数所造成的不利影响可以通过优化退火工艺,提高 BST 薄膜的晶化程度得到抑制.

从图 3 还可以发现, $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜没有呈现铁电相所特有的蝴蝶状双峰 $\epsilon-V$ 曲线^[12],这可以用铁电体的尺寸效应来解释^[13].实验和理论研究均表明,铁电薄膜的居里温度会随着膜厚的减小而降低,而且铁电薄膜的居里温度明显低于同样组分的块体铁电材料. $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 体材料的居里温度约为 50°C ,而图 3 所研究的多层异质结构样品中铁电层的厚度约为 350 nm ,其居里温度可能已降至室温以下,因而在室温下没有观察到多层薄膜的铁电性.

图 4 所示是 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜(曲线 a)和 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜(曲线 b)的 $I-V$ 特性曲线.从图 4 可以看出,多层薄膜的漏电流比 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜的漏电流低 3 个数量级,这说明 MgO 层的引入有效地抑制了 TBS 薄膜电容器的漏电流.多层薄膜可以等效为一组电阻的串联,由于 MgO 层具有很高的电阻率,多层异质结构中的 MgO 层的等效电阻很大,从而大幅度降低了器件的漏电流.同时,由于少量的 Mg 扩散进入 BST 晶格,

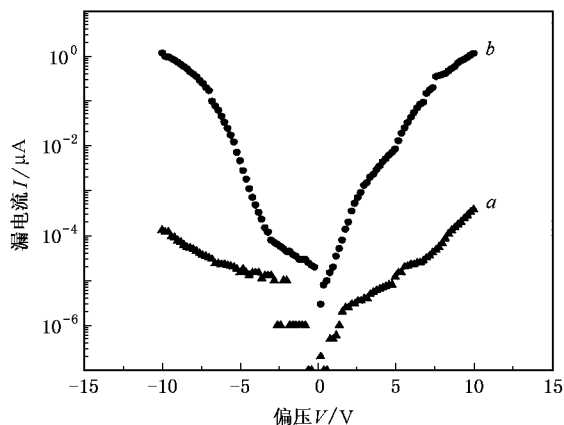


图 4 $I-V$ 特性曲线.曲线 a 为 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜,曲线 b 为 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜

一定程度上补偿了薄膜中的氧空位缺陷,降低了 BST 薄膜中的载流子浓度,从而使 BST 层自身的漏电流也大为降低.上述两种因素的共同作用改善了多层异质结构薄膜的漏电行为.

4. 结 论

采用改进的溶胶-凝胶方法在 LNO/S(100)衬底

上制备了铁电 $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 多层薄膜. MgO 层的引入改变了 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 薄膜的介电特性和漏电流行为,使其漏电流降低了 3 个数量级,但介电常数与 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 单层薄膜相比也降低了约 50%. 进一步将 MgO 层减小到适当的厚度,有望在确保多层薄膜具有较高介电常数的前提下使其漏电流大幅度降低,以达到器件应用的要求.

- [1] Chen J H , Lia C L , Urban K *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1291
- [2] Li H , Zheng H , Salamanca-Riba L *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4398
- [3] Shanna A , Ban Z G , Alpay S P *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3618
- [4] Zhang L , Zhong W L , Peng Y P *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1371 (in Chinese) [张 磊、钟维烈、彭毅萍等 2000 物理学报 **49** 1371]
- [5] Yang H , Chen B , Tao K *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1611
- [6] Lee S Y , Tseng T Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1797
- [7] Chong K B , Kong L B , Chen L F *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1416

- [8] Lee S J , Moon S E , Ryu H C *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2133
- [9] Li A D , Ge C Z , Ming N B *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1347
- [10] Jia J F , Huang K , Pan Q T *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4406 (in Chinese) [贾建峰、黄 凯、潘清涛等 2005 物理学报 **54** 4406]
- [11] Pontes F M , Leite E R , Lee E J H *et al* 2001 *Thin Solid Films* **385** 260
- [12] Boerasu I , Pintilie L , Pereira M I *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4776
- [13] Zhong W L 1996 *Ferroelectric Physics* (Beijing : Science Press) p130 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学 (北京 : 科学出版社) 第 130 页]

Dielectric properties and leakage current of $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ heterostructured films prepared by sol-gel technique^{*}

Jia Jian-Feng Huang Kai Pan Qing-Tao Li Shi-Guo He De-Yan[†]

(School of Physics Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 29 July 2005 ; revised manuscript received 3 November 2005)

Abstract

Ferroelectric $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ heterostructured films have been grown on $\text{LaNiO}_3/\text{S}(100)$ substrates by an improved sol-gel technique. The dielectric constant and the leakage current of $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ films have been modified by MgO insertion. The dramatic reduction in the leakage current has been attributed to the minute solid solubility of MgO in the $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ lattice and the high resistance of the MgO layers.

Keywords : ferroelectric $\text{MgO}/(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ multilayer film , leakage current , dielectric constant

PACC : 7755 , 7780 , 8115

^{*} Project supported by the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers in Higher Education Institutions of Ministry of Education of China.

[†] E-mail : hedy@lzu.edu.cn