

杂质分布设计对钛酸锶钡薄膜结构和性能的影响*

周歧刚^{1)†} 翟继卫^{1)†} 姚 熹¹⁾

¹⁾ 同济大学 功能材料研究所, 上海 200092)

²⁾ 乐山师范学院物理与电子信息科学系, 四川乐山 614004)

(2007 年 3 月 19 日收到, 2007 年 4 月 19 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶方法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 Na⁺ 的不同浓度均匀掺杂和成分梯度掺杂(上梯度)钛酸锶钡(Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃)薄膜. 电性能测试表明随着均匀掺杂浓度的增加, 薄膜介电常数和损耗都减小, 而漏电流先减小(掺杂浓度小于 2.5 mol% 时)后又逐渐增加. 场发射扫描电镜分析表明, 均匀掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后薄膜表面呈疏松多孔状结构, 这可能是导致漏电流又逐渐增大的原因. Na⁺ 的上梯度掺杂避免了掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后薄膜生长过程中出现的孔洞现象, 于是薄膜的综合电性能得到了进一步提高. 深入、系统地分析了杂质不同分布方式对薄膜结构和性能有不同影响的原因.

关键词: 钛酸锶钡薄膜, 掺杂, 溶胶-凝胶方法, 介电性能

PACC: 7340R, 7360, 6800

1. 引 言

钛酸锶钡(BST)铁电薄膜由于其介电常数 ϵ 在外加电场作用下能发生很大的变化而常被用于制作电可调微波器件(如频率捷变器, 谐振器, 移相器等)^[1-3]. 然而纯 BST 薄膜往往具有较大的损耗和漏电流而不能满足实际器件的要求, 实验表明在 BST 薄膜中掺入一些受主杂质如 K¹⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ce³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mg²⁺ 等, 能显著降低其损耗和漏电流^[1-6]. 但损耗降低的同时, 调制往往也随着减小. 损耗、漏电流、可调性和优值同时得到最大优化一直是材料开发设计中的难点, 这涉及薄膜中结构和性能等规律的综合把握与利用. 本文在这些方面作了深入地分析与探讨.

自然界中钠元素以离子形式 Na⁺ 广泛存在于多种化合物中, 其半径比 Ba²⁺, Sr²⁺ 小, 其价态又比 Ba²⁺, Sr²⁺ 低. 1) 当它作为受主杂质对钙钛矿结构中 A 位 Ba²⁺, Sr²⁺ 的替换应该有利于平衡氧空位产生的电荷从而减少 BST 薄膜的漏电流和损耗^[7]. 2) Na⁺ A 位替换钙钛矿结构中 Ba²⁺、Sr²⁺ 后, 薄膜晶格常数应当减少, 从而有利于减小 BST 薄膜与底电极 Pt 之间由于晶格不匹配产生的应力对薄膜性能的

影响^[8]. 3) Na⁺ 掺杂对 BST 薄膜的结构和性能的影响还没有相关报道, 文献 [1] 中报道过同一族的 K⁺ 掺杂对 BST 薄膜结构和性能的影响, 而文献 [9-11] 中报道过 Na⁺ 对同为钙钛矿结构的 LaMnO₃, PZT, SrRuO₃, CaRuO₃ 等 A 位替换后对其结构和性能的影响.

本文在 BST 薄膜中均匀掺入不同浓度的杂质 Na⁺ 时发现: 少量掺杂(掺杂浓度小于 2.5 mol% 时)能形成均匀致密的膜, 介电常数、损耗随掺杂浓度增加一直持续减小, 优值持续增加, 漏电流先随掺杂浓度的增加而不断减小, 但当掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后又逐渐增加. 电镜分析表明掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后, 薄膜表面形成了多孔结构, 这可能是导致薄膜漏电流又逐渐加大的原因. 综合分析来看, 若能克服掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后薄膜生长中孔洞的出现, 则薄膜的综合性能(即尽可能低的损耗和漏电流, 而又有尽可能高的调制和优值)还可进一步提高. 本文对这一问题作了初步探索.

2. 实验过程

按化学计量比称取一定量分析纯乙酸钡

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2002CB613304), 上海市科委纳米中心项目(批准号: 05nm05028)以及教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0378)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: apzhai@mail.tongji.edu.cn

[Ba(CH₃COO)₂] (纯度 ≥ 99.0%), 乙酸铋 [Sr(CH₃COO)₂·2H₂O] (纯度 ≥ 99%) 溶于少量分析纯冰醋酸中, 搅拌加热至沸腾 5 min 以除去结晶水, 冷却至室温, 再将化学纯钛酸丁酯 [Ti(OC₄H₉)₄] (纯度 ≥ 98.0%) 加入到一定量的分析纯乙二醇乙醚和乙酰丙酮 AcAc, CH₃COCH₂COCH₃ 的混合液中充分搅拌均匀后缓慢加入到 Ba, Sr 的混合液中并不断搅拌 (Ti:AcAc = 1:2), 然后将溶于冰醋酸的乙酸钠 [Na(CH₃COO)·3H₂O] (纯度 ≥ 99.0%) 的溶液 (已去结晶水, 配制方法与前面配制 Ba, Sr 的混合液相同) 慢慢加入到钛酸铋钡的溶液中, 分别得到以下钠掺杂浓度的溶液 0, 0.5, 1.5, 2.5, 6 mol%, 用冰醋酸调节浓度到 0.2 mol/L, 充分搅拌 1 h, 用定量滤纸过滤, 溶液经 24 h 老化后制备薄膜。

以单晶 Pt/Ti/SiO₂/Si 为衬底, 采用旋转涂覆工艺 (spin-coating) 成膜, 其匀胶速率为 3000 r/min, 时间 20 s, 每层膜在 500 °C 预处理 15 min, 重复以上过程直至获得一定厚度的薄膜, 然后在 700 °C 下退火 30 min, 最终的膜厚约 400 nm。成分梯度掺杂薄膜 (以下简称梯度掺杂膜) 的梯度方式为从下 (靠近底电极) 到上依次沉积一定厚度 Na⁺ 掺杂浓度分别为 0, 0.5, 1.5, 2.5, 6 mol% 的膜, 每层厚度为 80 nm, 总厚度为 400 nm, 热处理方法与前面相同。

使用德国 Bruker 公司的 D8 Advanced 衍射仪对薄膜的相结构进行分析; 用 FESEM (FEI Quanta 200 FEG) 对薄膜的表面型貌进行观察; 用 Filmetrics 公司生产的 F20 测厚仪测量薄膜的厚度; HP4284A 低频阻抗分析仪测量薄膜的介电性能 (为测试薄膜的电性能, 采用直流溅射法在 BST 薄膜表面镀 Au 形成上电极, 其直径为 0.5 mm); 用 Keithley 公司生产的 Keithley 6517A 测量薄膜的漏电流。恒温测试薄膜漏电流过程中, 实际温度与设定值偏差在 ± 2 °C 以内。

3. 实验结果与讨论

图 1 (a)–(e) 为均匀掺入不同浓度杂质 Na⁺ 的 BST 薄膜的 XRD 图, 杂质浓度依次为 0, 0.5, 1.5, 2.5, 6 mol%, 而 (f) 为 Na⁺ 的梯度掺杂膜。由图可以看出 Na⁺ 掺杂对 BST 薄膜的相结构无明显影响, 不同掺杂薄膜均为钙钛矿结构, 无杂相生成。随着掺杂浓度的增加, 薄膜的 (110) 峰略微向高角度方向移动 (掺杂 6 mol% 的薄膜相对于纯 BST 薄膜移动了 0.4°) 表明薄膜的晶格常数略微减小, 这可能是半

径比 Ba²⁺ (2.17 Å), Sr²⁺ (2.15 Å) 小的 Na⁺ (1.91 Å)^[12] 进入晶格的缘故。

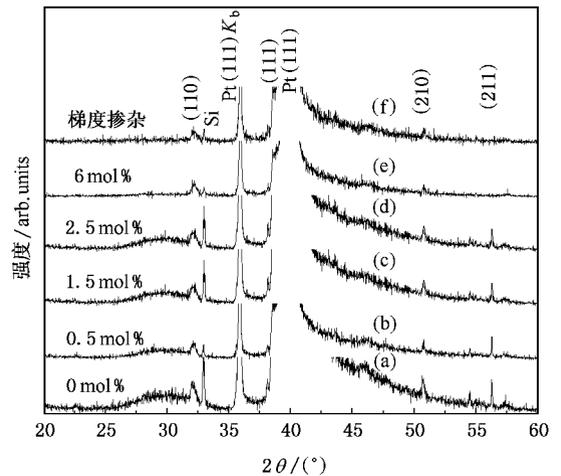


图 1 不同浓度 Na⁺ 掺杂的 BST 薄膜的 XRD 图

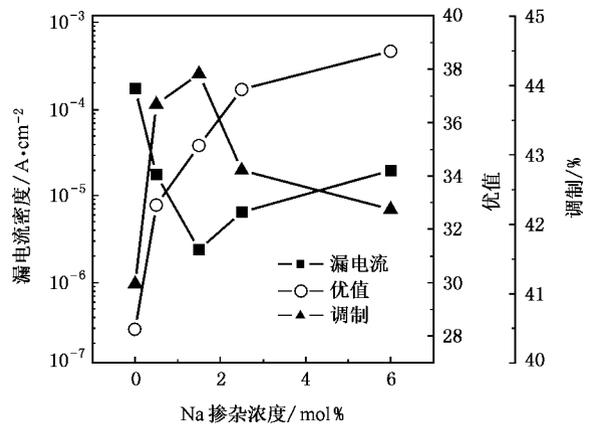


图 2 室温下不同浓度 Na⁺ 掺杂的 BST 薄膜的漏电流、优值和调制 (测试频率为 100 kHz)

图 2 为 Na⁺ 的不同浓度均匀掺杂 BST 薄膜的电压可调性、优值和漏电流密度与掺杂浓度的关系 (这些物理量的定义详见参考文献 [1–6])。这里漏电流为室温下外加电场为 300 kV/cm 时测得的数值。从图中可以看出可调性开始随着掺杂浓度的增加而增加, 在掺杂浓度为 1.5 mol% 时达到最大值 44.1% (外加电场强度 500 kV/cm), 之后逐渐减小。由于薄膜的损耗随着掺杂浓度的增加一直减小, 薄膜的优值从未掺杂的 28.2% 一直增加到掺杂浓度为 6 mol% 时的 38.7%。漏电流密度随掺杂浓度的增加, 从未掺杂的 1.7 × 10⁻⁴ A/cm² 减小到掺杂浓度为 1.5 mol% 时的 2.4 × 10⁻⁶ A/cm², 之后又逐渐增加直到掺杂为 6 mol% 时为 2.0 × 10⁻⁵ A/cm² (室温, 外加电场

强度 300 kV/cm).在实际应用中,我们总是希望薄膜材料有尽可能大的调制和优值,同时又有尽可能小的损耗和漏电流.一般情况来看, Na^+ 作为受主杂质对钙钛矿结构中 A 位 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 的替换有利于平衡氧空位产生的电荷从而减少漏电流^[1,5,6],但实验中掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后漏电流又慢慢增大但损耗却还在减小,这可能是杂质 Na^+ 对薄膜结构产生了一定影响,为此我们对薄膜表面进行了电镜

分析如图 3 所示,图 3 中(a)–(e)分别为 Na^+ 的 0, 0.5, 1.5, 2.5, 6 mol% 均匀掺杂 BST 薄膜,可以看出在掺杂浓度从 0% 到 1.5 mol% 过程中,薄膜表面晶粒均匀致密,但掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后,薄膜的表面出现了许多孔洞,这可能是导致漏电流随掺杂浓度的增加而逐渐增大的原因.假设能够克服这种孔洞的生长,我们是否可以对薄膜的性能作进一步优化呢?

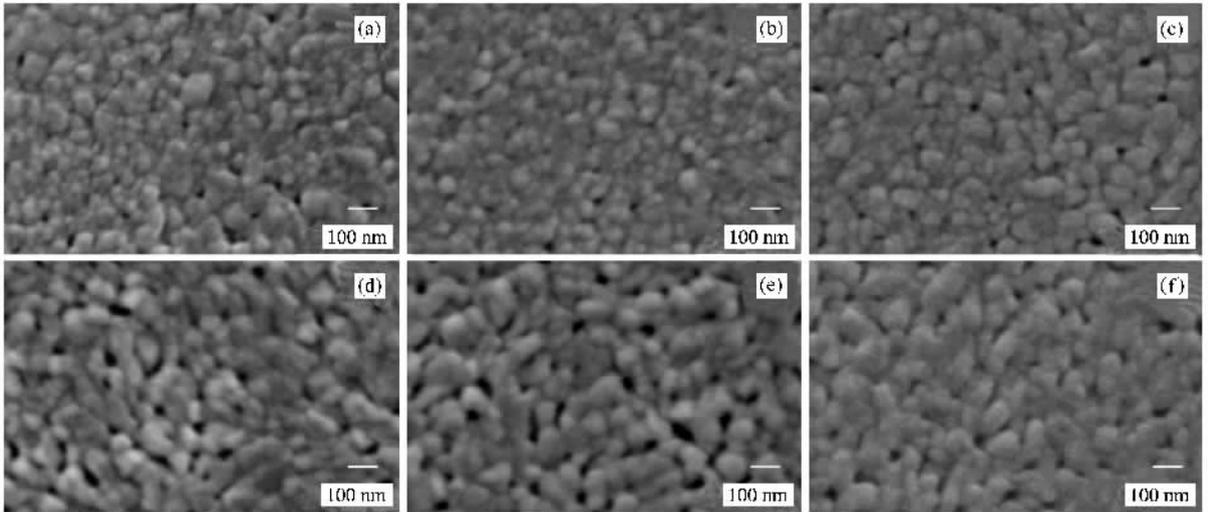


图 3 不同浓度 Na^+ 掺杂的 BST 薄膜的场发射扫描电镜图 (a) 0 mol% ;(b) 0.5 mol% ;(c) 1.5 mol% ;(d) 2.5 mol% ;(e) 6 mol% ;(f) 梯度掺杂

溶胶-凝胶是一种典型的 layer-by-layer 膜沉积技术,实验表明这种方法制备薄膜时,底层的膜对它上层的膜的生长有一定的诱导作用,特别是当每层膜不太厚时^[13],所以我们对掺杂方式作了重新设计,希望能控制膜的生长,即使掺杂浓度大于或等于 2.5 mol% 时也能避免孔洞的出现以减小漏电流,而能将 Na^+ 掺杂浓度大于或等于 2.5 mol% 时损耗更小、优值更大的优点发挥出来.重新设计的掺杂方式为成分梯度掺杂,即从下(靠近底电极)到上依次沉积一定厚度 Na^+ 掺杂浓度分别为 0, 0.5, 1.5, 2.5, 6 mol% 的膜(详细情况见前面实验过程),这种梯度掺杂的薄膜与均匀膜相比较有一些新的特性^[14,15].图 3 中(f)为梯度掺杂膜的表面,与均匀掺杂浓度为 2.5 mol% 的膜相比较,表面孔洞大为减少,晶粒均匀致密,说明梯度掺杂中先沉积的膜对它上面膜的生长产生了一定的作用.

图 4(a)(b)为室温下不同浓度均匀掺杂和梯度掺杂薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化曲

线.可以看出随着频率的升高,所有薄膜的介电常数都减小,类似现象在其它文献中也有报道^[1,2],其原因是低频下一些对介电常数有贡献的离子极化等在高频下跟不上快速变化的频率导致介电常数的降低,由于少了离子极化引起的介电损耗,所以薄膜的损耗随频率的升高也会降低,如图 4(b),而图中的损耗曲线在 100 kHz—1 MHz 之间变大可能是测试系统的共振及接触电阻造成的^[16].通过掺杂来改变和优化 BST 薄膜的介电常数和损耗是一种常用的方法^[1–6],一般来说有以下几种因素导致掺杂薄膜介电性能的改变:1) 掺杂使薄膜的晶粒大小发生改变,晶粒越大,薄膜的介电常数就越大,典型的例子是少量掺杂 Mn 后薄膜的晶粒会长大,介电常数增大,而 Mg 掺杂作用恰好相反^[5,6];2) 掺杂离子半径比 BST 钙钛矿结构中 A 位的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 小的离子例如 Ca^{2+} 对 A 位的取代会减小钙钛矿结构中氧八面体的间隙,使 B 位 Ti^{4+} 位移发生困难,从而降低薄膜的介电常数和损耗^[17]. Na^+ 掺杂对介电性能的

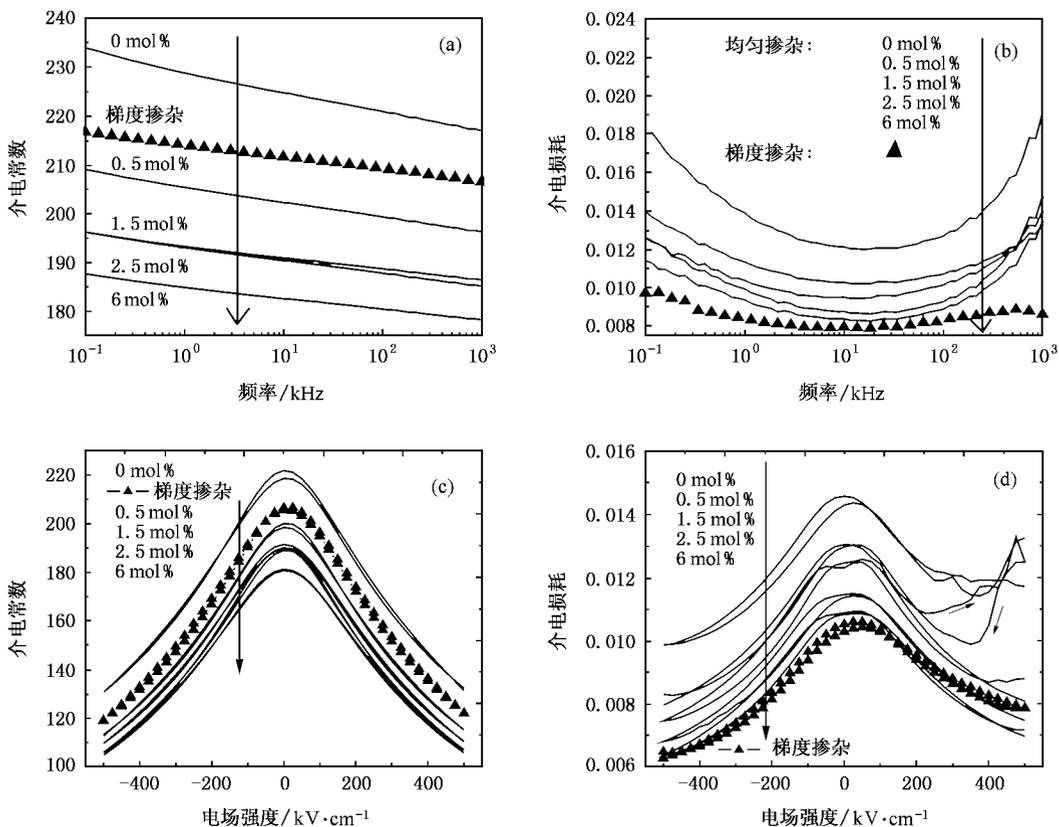


图 4 不同浓度均匀掺杂和梯度掺杂薄膜的介电常数和介电损耗与频率以及外加电场强度的关系(室温, 100 kHz 测试)

影响属于前面第二种类型,此外,过度的 Na^+ 掺杂可能取代 A 位后对薄膜晶体内本征氧空位补偿过度造成电荷不平衡,晶格畸变,晶相不稳,结晶能力变差^[18]表现出结构松散表面多孔,如图 3 中(d)和(e)所示,从而薄膜的一些介电性能变差. 钛酸锶钡是一种典型的铁电体, $\text{Ba}/\text{Sr} = 0.25:0.75$ 的 BST 膜在室温下处于顺电态,其介电常数在外加电场作用下具有可调性,而且这种可调性是非线性的,近似满足 Johnson 公式 $\epsilon/\epsilon_0 = 1/(1 + \alpha\epsilon_0^3 E^2)^{1/3}$ ^[1,19], 式中 ϵ , ϵ_0 分别为 0 偏压和一定电场强度 E 偏压下的介电常数, α 常被称作非谐系数(anharmonic coefficient),由公式可以清楚地看出 ϵ 随外加电场的增加而不断减小,如图 4(c)所示. 图 4(d)中的未掺杂和掺杂量为 0.5 mol% 薄膜的损耗,当外加电场大于 +200 kV/cm 时成上升趋势,这与后面图 6 中所示的漏电流在外加电场大于 +200 kV/cm 时快速增大的结果相一致. 事实上薄膜的损耗有一部分就来自漏电损耗,而漏电流的主要来源之一是薄膜在高温退火过程中氧的流失形成的氧空位,因为氧空位的电子能使部分 Ti^{4+} 转化为 Ti^{3+} 而引起漏电流的增大^[1-6],由热力学理论中物质的扩散规律,我们认为薄膜中氧空

位等缺陷一般不是随厚度均匀分布的,越靠近表面处,在高温退火过程中氧越容易流失,氧空位密度就越大,所以受主杂质随厚度作相应的非均匀分布对缺陷的补偿更有效,若均匀掺杂,则有可能靠近电极处补偿过度而顶电极处又补偿不足,如图 5 所示. 不同掺杂薄膜漏电流如图 6 所示,综合图 4 和图 6 可以看出,通过 Na^+ 的适当掺杂补偿了薄膜中氧空位的电子从而减小漏电流、提高耐击穿强度的同时,薄膜的偏压损耗也得到了改善.

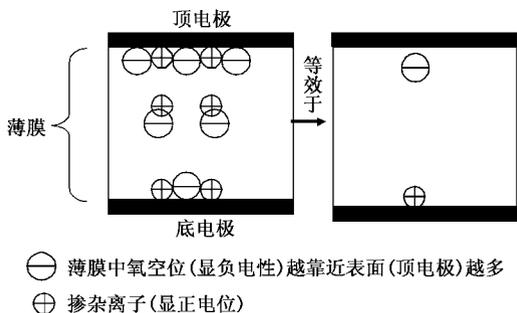


图 5 均匀掺杂可能存在补偿过度和不足

Na^+ 在高温下是否会形成离子导电呢? 为此我

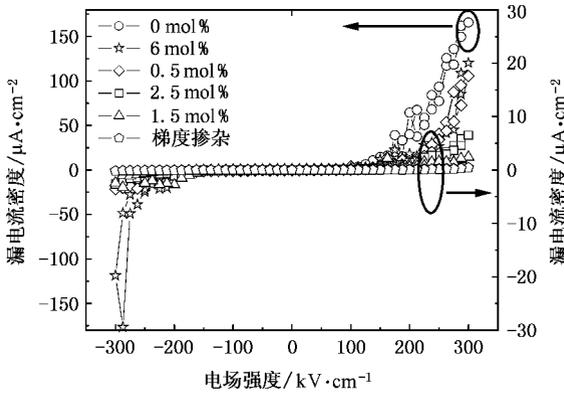


图 6 室温下不同掺杂薄膜的漏电流与外加电场的关系

们做了掺杂薄膜的漏电流和介电性能的温谱实验. 图 7(a)(b)为不同温度下未掺杂和梯度掺杂薄膜的漏电流与外加电场的关系,漏电流测试中底电极接电源正极,外加电场方式为 $0 \rightarrow -E_{max} \rightarrow 0 \rightarrow E_{max} \rightarrow 0$, 延长 3 s 后读取数据,取 $0 \rightarrow E_{max} \rightarrow 0$ 的数据作成指数函数便于分析. 溶胶-凝胶法(其他方法例如溅射法也一样)制作的 BST 薄膜中有许多不可避免的缺陷和位错,它们构成了电子的陷阱,此外薄膜和上下电极构成这种 Metal/Insulator/Metal (MIM) 结构中,还形成有复杂的界面结构,所以导电机理比较复杂

杂,如电极与薄膜界面之间的 Schottky 发射,强电场下的 Poole-Frenkel (PF) emission, Fowler-Nordheim (FN) tunneling (包括陷阱中的电子与导带、价带、电极等之间的相互隧穿),空间电荷限制导电 (space charge limited current, SCLC) 或者它们的各种修正模型^[20-24]. 所以图 7(a)(b)中不同温度下的漏电流曲线在不同电场强度区间表现出不同的斜率,并且升高电压和降低电压过程中的曲线也不重合,大体上可以认为升高电压过程中开始的一段直线 ($0-100$ kV/cm, 随温度和薄膜的掺杂状况略有不同) 对应于欧姆导电类型,接着的一段弧线为 SCLC 导电类型或者其各种修正模型,之后又一段直线为 PF emission. 而图中电压降低过程中的曲线基本上是一段直线. 按温度的不同可分为较高温度时候,降电压过程中的电流比升电压电流大,较低温度时候,情况恰好相反. 较高温度时候,陷阱中的电荷容易脱陷以及少量极化电荷的退极化电流可能是导致比升电压电流大的原因. 对比来看,上梯度掺杂薄膜在相同温度和外加电场下的漏电流小很多,特别是非欧姆导电区间,这正是设计的梯度掺杂薄膜中 Na^+ 对薄膜的缺陷电荷作了较好的补偿与平衡的结果.

图 7(c)为外加场强为正负 300 kV/cm 时的漏电流随温度的变化,可以看出, $40-160^\circ C$ 之间,随着

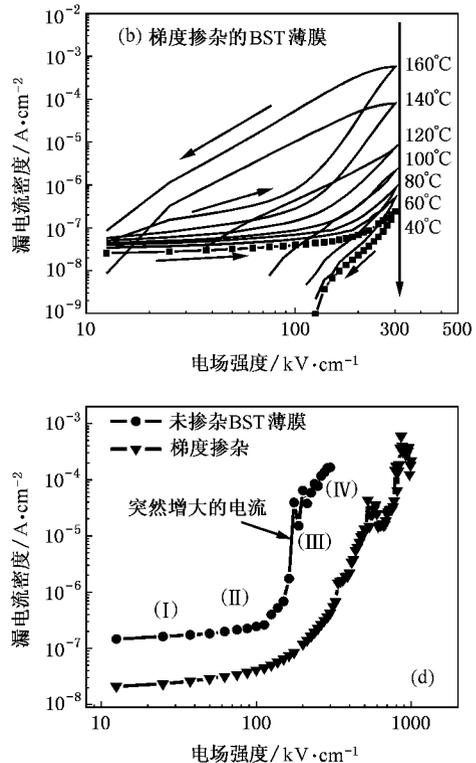
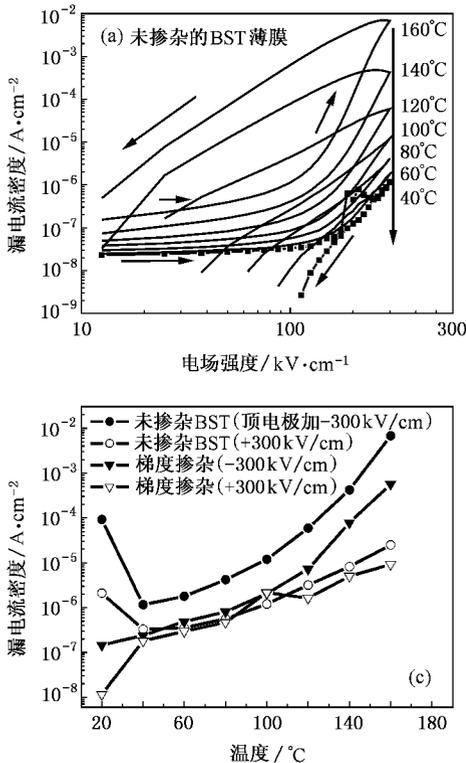


图 7 纯 BST 薄膜和 Na^+ 的上梯度掺杂薄膜漏电流与外加电场和温度的关系

温度的升高,漏电流逐渐增大,未掺杂薄膜顶电极接 300 kV/cm 的负偏压比正偏压始终大 1, 2 个数量级,其原因在于上下电极与薄膜之间的界面经历了不同的热处理形成了不同大小的势垒(Shottkey 势垒),当然上下电极 Au 和 Pt 的功函数不同也有一定影响,上梯度掺杂薄膜不对称情况则弱很多,特别是在 40—100 °C 之间,正反偏压漏电流非常接近,这说明通过设计的掺杂对界面作了有效改善。

室温下新鲜薄膜(未经过各种电学测试的薄膜)的导电规律与做过一定电性能测试的薄膜有些不同,如图 7(d)所示,未掺杂的 BST 薄膜在小于 80 kV/cm 时候呈欧姆电导类型(图 7(d) I 段),之后经过短暂的(80—105 kV/cm)幂函数(power-law)或者指数(exponentially)增长后(图 7(d) II 段),漏电流突然增大 1, 2 个数量级(图 7(d) III 段),实际情况更多表现为在一定电场范围内(图 7(d) III 与 IV 之间)漏电流成锯齿波动,此时若继续增大外加电场,薄膜很容易被击穿,这种突然增大并且在一定场强范围内作锯齿波动的电流可能是陷阱作用下的 SCLC^[20,21]机理的表现,可用公式表示为

$$I = 9\mu\epsilon\epsilon_0\theta E^2/8L, \quad (1)$$

其中 μ 为载流子迁移率, $\epsilon\epsilon_0$ 为介电常数, θ 为诱导自由载流子总浓度与被俘获的载流子浓度之比, E 为外加电场强度, L 为薄膜厚度。薄膜中由于结构的不完整或位错等原因产生很多缺陷成为电子的陷阱(trap),一定温度及外加电场下,当这些陷阱被完全填满时,导电机理突然转成无陷阱 SCLC 类型就表现为漏电流的瞬间增大^[20],而陷阱中的电子在热运动或外加电场作用下也可以脱陷导致 θ 不断变化就表现为电流成锯齿波动,当然可能还有其它多种导电机理同时起作用^[22,23]。而未修正的 SCLC 可用公式表示为^[21]

$$I = V^{l+1}/d^{2l+1}, \quad (2)$$

I 为电流, V 为所加电压, d 为薄膜厚度, $l = T_i/T$, 其中 T_i 是一个与温度有关的陷阱分布参数, T 为绝对温度,可见漏电流大小与温度、陷阱分布、外加电场大小以及薄膜厚度等多种因素有关,温度和电场强度往往由器件设计决定,从材料性能优化的角度来看,我们更方便地是通过一定改性手段比如掺杂来改变或者补偿薄膜内部的缺陷、位错等,最终达到性能优化,从图 4 和图 7 性能的比较结果可以清楚地看到通过调节杂质 Na^+ 在薄膜中适当的分布从而对氧空位等缺陷作了最佳补偿后,薄膜的损耗和漏

电流得到很大改善,从而使其综合性得到提高。

图 8 为不同掺杂薄膜的介电常数和损耗随温度的变化,测试频率为 100 kHz,组分为 $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ 的薄膜的居里点在室温以下,所以,从 20 °C 到 180 °C 的升温过程中,介电常数随温度的升高而降低,然而介电损耗与介电常数不同,随着温度的升高,各薄膜的损耗都是先减小后增加,未掺杂和梯度掺杂薄膜的拐点分别为 100 °C 和 120 °C,恰好与图 7(a)(b)中它们各自的漏电流相对应,前者漏电流在 100 °C 时达到 10^{-5} A/cm^2 数量级,而后者在 120 °C 时还略低于 10^{-5} A/cm^2 数量级,这正好说明随着温度的升高,漏电损耗已经成为损耗的一大主要来源,对比来看,通过 Na^+ 的适当方式掺杂能在一定程度上进行有效地改善薄膜的温度特性。

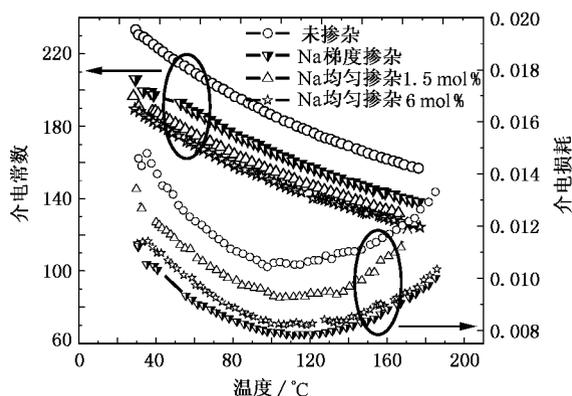


图 8 不同掺杂薄膜的介电常数和损耗随温度的变化

4. 结 论

用溶胶-凝胶方法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了不同浓度 Na^+ 均匀掺杂和梯度掺杂的 BST 薄膜。通过对这类薄膜的结构和电性能分析得到如下结论:

1. 均匀掺杂中随着掺杂浓度的增加,薄膜介电常数和损耗都减小,优值增大,而漏电流先减小后又增加(掺杂浓度达到 2.5 mol% 后又增加),场发射扫描电镜分析表明,掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后薄膜表面呈疏松多孔状, Na^+ 对氧空位的补偿过量会造成电荷不平衡,结晶变差,这可能是漏电流又增大的原因。

2. 梯度掺杂(上梯度)沉积的薄膜克服了均匀掺杂浓度增加到 2.5 mol% 后薄膜生长中出现孔洞的现象,生成的薄膜表面晶粒均匀致密,其原因是先沉积的低浓度 Na^+ 掺杂薄膜结构致密,对后沉积的

较高浓度 Na^+ 掺杂薄膜的生长起到一定的诱导作用,整体上形成了一种比 Na^+ 的均匀较高浓度单一掺杂薄膜更好的结构.由热力学物质扩散规律,越靠近薄膜表面氧越容易流失,氧空位浓度越大,对应于氧空位的这种上梯度分布,让受主杂质 Na^+ 在掺杂中由衬底到表面作相应分布,则氧空位得到最佳补偿,这样一来薄膜的损耗、漏电流和调制同时得到

最大优化.室温下与未掺杂 BST 薄膜相比较, Na^+ 的梯度掺杂薄膜的损耗降低了 27%(从 0.01457 降低到 0.01059),漏电流密度降低了 3 个数量级(从 $1.7 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $1.6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$),优值提高了 43%(从 28 增加到 40).

3. 漏电流以及介电性能的温谱分析中没有发现 Na^+ 的离子导电.

- [1] Sun X H , Zhu B L , Liu T , Li M Y , Zhao X Z 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 084103
- [2] Radhapiyari L , James A R , Thakur O P , Prakash C 2005 *Materials Science and Engineering B* **117** 5
- [3] Kim J K , Kim S S , Kim W J , Ha T G , Kim I S , Song J S , Guo R , Bhalla A S 2006 *Materials Letters* **60** 19
- [4] Kim K T , Kim C I 2006 *Surface & Coating Technology* **200** 16
- [5] Zhu X H , Zheng D N , Peng W , Li J , Chen Y F 2006 *Materials Letters* **60** 1224
- [6] Zheng Y B , Wang S J , Huan A C H , Tripathy S , Chai J W 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 014106
- [7] Cole M W , Hubbard C , Ngo E , Ervin M , Wood M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1
- [8] Jiang K , Li H F , Gong S K 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1435 (in Chinese)[江 阔、李合非、宫声凯 2006 物理学报 **55** 1435]
- [9] Ahmed A M , Sale S A , Ibrahim E M M , Mohamed H F 2006 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **301** 452
- [10] Rukmini H R , Choudhary R N P , Rao V V. 1998 *Materials Chemistry and Physics* **55** 108
- [11] Shepard M , Cao G , McCall S , Freibert F , Crow J E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4821
- [12] Evans R C , Hu Y C translation 1981 *An introduction to crystal chemistry* p.37 (Beijing 'People 's Education Press) [R. C. 埃文思著 胡玉才等译,1981,结晶化学导论(北京:人民教育出版社)第 37 页]
- [13] Zhai J W , Yao X , Zhang L Y , Shen B , Haydn C 2004 *Journal of Crystal Growth* **262** 341
- [14] Jain M , Majumder S B , Katiyar R S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 12
- [15] Zhu X H , Chong N , Chan H L W , Choy C L , Wong K H , Liu Z G , Ming N B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 18
- [16] Mansingh A , Sayer M , in Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF ' 94), (University Park , PA , USA , 1995) 663.
- [17] Wang X W , Wu J , Wang H , Bian J J 2003 *J. Chin. Cera. Soc.* **31** 1 (in Chinese)[王晓武、吴 健、王 鸿、卞建江 2003 硅酸盐学报 **31** 1]
- [18] Du P Y , Sui S , Weng W J , Han G R , Wang J X 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 5411 (in Chinese)[杜丕一、隋 率、翁文剑、韩高荣、汪建勋 2005 物理学报 **54** 5411]
- [19] Liang R H , Dong X L , Chen Y , Cao F , Wang Y L 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 4914 (in Chinese)[梁瑞虹、董显林、陈 莹、曹 菲、王永龄 2005 物理学报 **54** 4914]
- [20] Chen F , Li B Z , Roger A D , Jammy R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4
- [21] Saha S , Krupanidhi S B 1999 *Materials Science and Engineering B* **57** 135
- [22] Hwang C S , Lee B T , Kang C S , Kim J W , Lee K H , Cho H J , Horii H , Kim W D , Lee S I , Roh Y B , Lee M Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7
- [23] Saha S , Krupanidhi S B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1
- [24] Diets G W , Schumacher M , Waser R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 5

The influence of distribution of Na^+ -dopant on the structure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin film *

Zhou Qi-Gang^{1,2)} Zhai Ji-Wei^{1)†} Yao Xi¹⁾

¹⁾ *Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China*

²⁾ *Dept. of Physics&Electronic Information Science, Leshan Teacher's College, Leshan 614004, China*

(Received 19 March 2007 ; revised manuscript received 19 April 2007)

Abstract

Na^+ -doped and compositional graded doped $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin films were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by Sol-Gel technique. The dielectric properties of thin films were investigated as a function of Na^+ doping level. It is revealed that with the increase of Na^+ concentrations both the dielectric constant and the loss decrease continuously while the leakage current initially decreases ($\text{Na}^+ < 2.5 \text{ mol}\%$) and then increases. The increase of leakage current may be caused by the formation of porous structure which was confirmed by field emission scanning microscopy (FE-SEM). The improvement of overall dielectric properties were achieved by using the compositional graded doping which results in a better microstructure in the film.

Keywords : BST thin film , doping , sol-gel technique , dielectric property

PACC : 7340R , 7360 , 6800

* Project supported by the Ministry of Sciences and Technology of China through 973-project (Grant No. 2002CB613304), Shanghai Nano Fundamental Committee (Grant No. 05nm05028), Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-04-0378) and Shanghai Pujiang Program.

† E-mail : apzhai@mail.tongji.edu.cn