

# 择优取向 MgO 缓冲层上制备的硅基 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 薄膜的结构和性能研究\*

尹 伊 傅兴海 张 磊 叶 辉†

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 300027)

(2008 年 10 月 7 日收到 2008 年 11 月 6 日收到修改稿)

分别采用 sol-gel 法和磁控溅射法在 Si(001)单晶衬底上制备出(111)和(001)取向的 MgO 缓冲层薄膜,随后在其上生长  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST30)铁电薄膜.通过 X 射线衍射,扫描电子显微镜,原子力显微镜等方法研究了薄膜的微观结构.实验结果发现,在较厚的 MgO(001)缓冲层上可长出(101)取向的 BST30 薄膜,而在较薄的 MgO(111)缓冲层上则表现出(101)和(111)取向相互竞争的现象.随着 MgO(111)缓冲层厚度的增加,BST30 薄膜的(101)取向被抑制,而(001)取向逐渐增强.利用反射率测定仪、阻抗分析仪研究了 BST30 薄膜的光学和电学性能.通过改进的单纯形法拟合反射率曲线,得到了 BST30 及其 MgO 缓冲层薄膜的光学常数,由 BST30 薄膜的电压-电流特性( $I-V$ 曲线),发现 MgO 缓冲层对 BST30 薄膜的漏电流有明显的阻隔作用,可以有效消除 BST30 膜层的 p-n 结效应.

关键词:  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ , 铁电薄膜, 择优取向, sol-gel

PACC: 8100, 8115C, 8270G, 6855

## 1. 引 言

钛酸锶钡( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , BST100 $x$ )铁电薄膜材料具有高介电常数,低介电损耗,介电常数随电场的非线性变化大,极化速度快,耐击穿场强大等优点,且通过调节 Ba/Sr 比可调节其居里温度<sup>[1]</sup>,因而在超大规模动态随机存储器、非制冷红外焦平面、微波调谐器件等领域具有广阔的应用前景<sup>[2-4]</sup>,成为集成器件领域最广泛研究的材料之一.目前,BST 薄膜的制备主要采用脉冲激光沉积(PLD)<sup>[5]</sup>、磁控溅射<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶(sol-gel)法<sup>[7]</sup>、化学气相沉积(MOCVD)<sup>[8]</sup>等工艺.与其他一些制备技术相比,溶胶-凝胶法具有工艺简单、成本低廉、无需真空,且可严格控制薄膜的化学计量比,重复性好的特点.因此本文也采用 sol-gel 技术,分别在两种以不同择优取向的 MgO 为缓冲层的 Si(001)单晶衬底上沉积  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST30)薄膜.

为了使 BST 铁电薄膜的制备与成熟的 Si 半导体集成工艺相兼容,我们选用 Si 单晶材料作为衬

底,但由于 BST 与半导体材料 Si 在物理化学性质上存在较大的差别,直接将它沉积在 Si 衬底上会出现诸如互扩散反应、晶格失配以及漏电流过大等现象,从而造成 BST 铁电性能的恶化.而适当的缓冲层则可有效解决这些问题,常用的缓冲层分同质和异质两类,同质的缓冲层材料一般选用和本体膜层 Ba/Sr 比不同的 BST<sup>[9]</sup>,同质的缓冲层容易实现晶格常数和热膨胀系数的匹配,促使膜层的择优生长,但容易造成本体膜层与缓冲层之间的互扩散,造成较大的漏电流,不利于形成波导结构;异质的缓冲层材料一般选用  $LaNiO_3$ , MgO,  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ ,  $Pb_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$  等<sup>[10-13]</sup>,异质的缓冲层隔离性较好,可以有效防止衬底材料与 BST 膜层之间的互扩散,减小漏电流,提高 BST 膜层的介电可调谐率,而且一般和 BST 膜层之间的折射率差较大,可以做波导器件的隔离层,有些具有导电性的材料,如  $LaNiO_3$ , 本身还可以充当电极层.但异质的缓冲层和 BST 本体膜层之间不易实现晶格常数和热膨胀系数的匹配,会引入较大的应力,不利于 BST 薄膜的择优生长.

MgO 具有介电损耗低,热稳定性良好等特

\* 国家自然科学基金(批准号: 60578012)和浙江省自然科学基金(批准号: X405002)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huiye@zju.edu.cn

点<sup>[14]</sup> 因此将其作为缓冲层可以有效地降低膜层材料和衬底的互扩散,从而减小漏电流和提高铁电性能.更重要的是, MgO 具有相对较低的折射率( $n_D = 1.73$ ),解决了由于折射率的不匹配导致直接沉积到 Si 衬底的铁电薄膜无法形成波导器件的难题(BST 的  $n_D = 2.456$ , Si 的  $n_D = 3.4$ )<sup>[15]</sup>. 本文分别采用 sol-gel 法和磁控溅射法在 Si(001) 基片上制备出择优取向不同的 MgO(111) 和 MgO(001) 缓冲层薄膜. 随后生长 BST30 铁电薄膜. 通过 X 射线衍射, 扫描电子显微镜, 原子力显微镜等方法研究了缓冲层取向和厚度对 BST30 薄膜的微观结构和特性的影响. 最后分别利用反射率测定仪, 阻抗分析仪研究了 BST30 薄膜的光学和电学特性.

## 2. 实 验

实验首先在清洗好的 Si(001) 单晶衬底上制备 MgO 缓冲层. 其中 MgO(111) 缓冲层采用 sol-gel 法获得, 而 MgO(001) 缓冲层则采用反应溅射的方法获得. 制备 MgO(111) 缓冲层的工艺如下: 首先将金属 Mg 作为先驱体与过量的乙二醇甲醚(2-methoxyethanol) 反应, 生成所需的 Mg 醇盐, 浓度为 0.2 mol/L. 然后使用甩胶(spin-coating) 法, 将 Mg 醇盐均匀地涂于 Si(001) 基片上, 转速控制在 3000 r/min, 时间为 20 s. 然后将样品置于快速热处理装置(RTP) 中, 350°C 加热 120 s, 分解湿膜中的残余有机物. 在 900°C 加热 240 s, 使薄膜结晶. 利用多次涂覆湿膜并进行热处理的方法最终得到所需厚度的 MgO 薄膜. 制备 MgO(001) 缓冲层的工艺如下: 将氧氟比调节为 1:7, 衬底温度加热至 500°C, 溅射气压维持在 1.6 Pa, 功率为 200 W, 通过调整溅射时间得到所需厚度的缓冲层薄膜.

而制备 BST30 薄膜的溶胶的获得也是采用金属钡、金属锶及钛酸丁酯作为先驱体, 与乙二醇甲醚反应得到, 将这三种醇盐按一定比例混合即可得到 BST30 混合溶胶, 其浓度为 0.05 mol/L. 其中所有溶胶的制备过程都在纯氩气氛围保护下进行. 最后, 在有 MgO 缓冲层的基板上用甩胶的方法镀上 BST30 薄膜. 其工艺参数如下: 1) 每一层甩胶转速 3000 r/min, 时间 20 s. 2) 每甩完一层后, 将湿膜在 350°C 下加热 120 s, 然后在 800°C 加热 240 s. 甩完 30 层后, 将样品重新置于 RTP 中, 在 800°C 下热处理 20 min.

样品的晶体结构特性用 X 射线衍射仪(日本理

学 DMAX R-A) 测定. 薄膜的表面及截面结构特征用原子力显微镜(日本精工, SPI3800A) 和扫描电子显微镜(荷兰 FEI, SIRON) 获得. 薄膜的厚度和光学常数通过反射率测定仪(日本 Olympus, USPM-RU) 测量. 反射率, 再利用改进的单纯形方法拟合得到. 薄膜的电学性能通过阻抗分析仪(美国 Agilent A155c) 测量得到.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. BST 薄膜的生长与结构分析

图 1(a) 显示的是采用 sol-gel 法在 Si(001) 衬底上生长的 MgO 薄膜的 X 射线衍射图谱. 在图上可以明显看出 MgO 呈(111) 择优生长, 而其他方向的取向则被抑制. 这是由于膜的整个制备过程都是暴露在大气环境中进行, 裸露的硅衬底表面很容易吸附一层氧, 因此 Mg 醇盐在高温下分解形成 MgO 分子时, 会形成 Mg, O 交替的层状结构, 导致了 MgO 沿(111) 方向择优生长<sup>[16]</sup>. 而图 1(b) 显示的是采用磁控溅射法在 Si(001) 衬底上生长的 MgO 薄膜的 X 射线衍射图谱, 其中 MgO 呈(001) 择优生长. 这是由于在上述制备条件下, 界面能和表面能对 MgO 晶向的影响接近. 根据 Chen 等的结论<sup>[17]</sup>, 可知 MgO 最终的取向取决于衬底初始的加热温度, 在室温和高于 700°C 的情况下, 分别是表面能和界面能占优, 分别促使(110) 和(111) 取向的生长, 而在 500°C 的情况下, 界面能和表面能的竞争导致 MgO 最终呈(001) 取向.

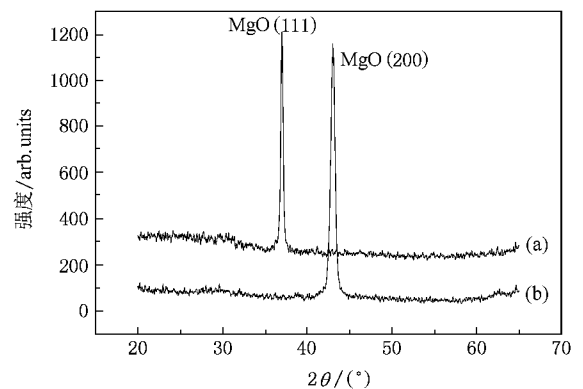


图 1 MgO 缓冲层在 Si(001) 衬底上的 X 射线衍射图 (a) (111) 取向 (b) (001) 取向

图 2 和图 3 显示的是采用 sol-gel 法制备的

BST30 薄膜的 X 射线衍射图谱随 MgO(111) 缓冲层厚度变化的情况,从图中可以看出,800℃ 的退火温度下,BST30 薄膜结晶良好,表现出明显的立方钙钛矿相结构( $a = b = c = 0.3977 \text{ nm}$ ),但并无明显的择优晶向出现,呈多晶状态生长,其主要的晶向为(001)(101)(111)取向.图 2 展示的是较薄的 MgO(111)缓冲层厚度的变化对 BST30 薄膜晶向的影响,从图中可以看出,没有 MgO 缓冲层时,在 Si 单晶衬底上直接生长的 BST30 薄膜虽然也能呈现钙钛矿相结构,但主要晶向强度都不高,且杂峰很多,经分析,多为 BT 和 ST 相,由此可知,在 800℃ 的退火温度下,BaTiO<sub>3</sub> 和 SiTiO<sub>3</sub> 并未完全形成固溶体,BST 相和分相共存.而 MgO 缓冲层的存在,则有效地抑制了杂峰的出现,并使得 BST30 薄膜的主要晶向得到明显加强,呈现完美的钙钛矿相结构.导致这样的现象产生的原因,目前尚无完善的理论解释,这大概是由于 Si、MgO 的晶格常数分别为 0.543 nm 和 0.421 nm 和 BST 的失配率  $M_c$  分别为 26.8 和 5.53,因此在相同的条件下,MgO 缓冲层可以有效地促使薄膜择优生长,降低薄膜的结晶温度.同时,MgO 缓冲层还有效地隔离了 BST 膜层与 Si 衬底,避免了因互扩散和热膨胀系数不同而造成的薄膜结晶状况的恶化.从图 2 中还可以看出,MgO 缓冲层主要促进 BST(101)和(111)方向的生长,而随着 MgO 缓冲层厚度的增加,BST(101)开始受到抑制,这可以用 Hoffmann 等的理论加以解释<sup>[18]</sup>,由于我们采用的是高稀释(0.05 mol/L)的 BST30 溶胶,因此制备的每一层 BST 膜厚小于 10 nm,根据文献[18]提出的膜厚模型理论,薄膜会在衬底的作用下,产生部分的外延生长,且整个膜层呈柱状结构,这在图 7 所展示 SEM 结果中可以明显看出,因此可以认为,BST 呈现的(111)取向是受 MgO(111)缓冲层取向的影响而产生的.类似于 Zhang 等人提出的结构模型<sup>[19]</sup>,我们假设 BST 膜层分为两部分,如图 6 所示,即外延部分与多晶部分,这两部分共同决定了 BST 膜层的结晶取向,MgO(111)缓冲层厚度较小的时候,外延部分与多晶部分对 BST 膜层最终结晶取向的影响接近,根据 BST30 粉末样的标准 XRD 图谱所示的各晶向强度分布(其中(101)取向强度最大),最终显示为(101)和(111)相互共存,互相竞争,随着 MgO(111)缓冲层厚度的增加,外延部分的影响增大,导致 BST 的(111)取向增强,而(101)取向被抑制.这在图 3 中有更明显的体现,图 3 展示的是 BST30 薄膜在较厚的 MgO(111)

缓冲层上的结晶状况,其中 BST 的(101)取向受到了明显的抑制,但我们注意到,此时(001)取向得到了明显的加强,且强度随缓冲层厚度的增加而增加.这在图 6(a)和(b)的 AFM 结果中也可以间接看出,当 MgO(111)缓冲层厚度较大时,其上的 BST 膜层的颗粒大小要比 MgO(111)缓冲层厚度较小时均匀,粗糙度也更小.这个现象无法用晶格匹配的理论解释,根据 McKee 等的理论<sup>[20]</sup>,BST(001)取向的出现是由于 BST 在 MgO 缓冲层上形成了 Ba-Sr-O(001)或 Ti-O(001)初始层,由于 MgO(111)缓冲层是在大气环境中形成的,膜层中会引入杂质和形成缺陷,它们会破坏 MgO 表面结构,从而促使 Ba-Sr-O(001)或 Ti-O(001)初始层的形成,而根据最近邻离子构型理论,大量同性离子的排斥作用,使得 Ba-Sr-O(001)初始层和 MgO 缓冲层之间有很高的界面能,从而导致内在不稳定性,使最后的膜层呈现多种取向,因此 Ba-Sr-O(001)初始层不是导致 BST(001)取向增强的主要原因.而 Ti-O(001)层在 MgO 缓冲层上形成之后,周围存在大量的离子空位,使得 Ba、Sr 离子填补进来,形成随后的 Ba-Sr-O(001)层,再往后就是同质外延生长,从而使膜层最终形成(001)取向,当 MgO 缓冲层较薄时,杂质和缺陷密度较小,Ti-O(001)初始层形成的概率较低,呈(001)取向的 BST 晶粒在膜层中所占比例也很小,当 MgO 缓冲层较厚时,杂质和缺陷密度增大,Ti-O(001)初始层形成的概率提高,呈 BST(001)取向也得到很大加强,当 MgO 厚度增加到一定程度,呈(001)取向的 BST 晶粒增大甚至会吞噬其他取向晶粒,从而抑制其他取向,如 BST(111)的生长.

图 4 显示的是分别在溅射 5 min 和 20 min 的 MgO(001)缓冲层上生长的 30 层 BST 薄膜的结晶情况,从中可以看出,BST 薄膜呈多晶态,但(101)取向明显择优,而随 MgO(001)缓冲层的厚度增加,BST 的(001)取向有所增加,而(111)等其他取向则受到抑制,但总体来讲,MgO(001)缓冲层的厚度变化对其上的 BST 膜层取向的影响不大.其中 BST(001)取向增强,(111)取向减弱可以用 Hoffmann 等的理论加以解释<sup>[18]</sup>,但由于溅射方法制备的 MgO 缓冲层比较致密,而且是在真空环境下,引入的杂质较少,产生的缺陷也少,因此其对 Ti-O(001)初始层的形成帮助不大,从而无法促使 BST 的(001)取向得到大加强.而且由于 BST 膜层的晶向的形成主要是两种机理竞争的结果<sup>[20]</sup>,一种是内生成核,即结晶主要发生

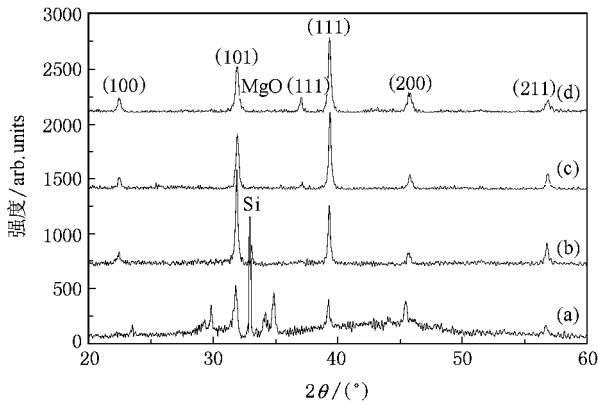


图 2 BST30 薄膜的 X 射线衍射图谱随较薄的 MgO(111) 缓冲层厚度的变化 (a)(b)(c) 和 (d) 分别代表 MgO(111) 缓冲层的层数为 0, 2, 4 和 6 层

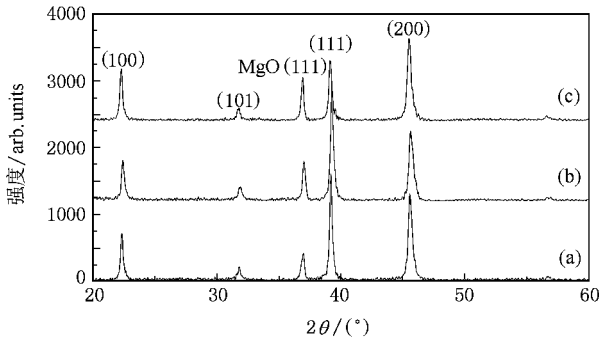


图 3 BST30 薄膜的 X 射线衍射图谱随较厚的 MgO(111) 缓冲层厚度的变化 (a)(b) 和 (c) 分别代表 MgO(111) 缓冲层的层数为 10, 15 和 20 层

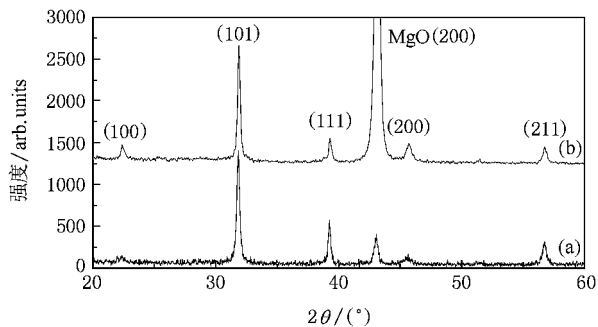


图 4 BST30 薄膜的 X 射线衍射图谱随 MgO(001) 缓冲层厚度变化 (a) 和 (b) 分别代表溅射制备 MgO(001) 缓冲层的时间为 5 和 20 min

在膜层内部,其取向不受衬底表面影响,且膜层呈颗粒结构;一种是表面成核,即结晶主要发生在膜层与衬底的交界面处,其发生的概率和结晶取向取决于

衬底表面的能量状态和取向,膜层呈柱状结构。溅射制备的 MgO(001) 缓冲层其表面能远低于用 sol-gel 制备的 MgO(111) 缓冲层<sup>[17]</sup>,因此在 MgO(001) 缓冲层上生长的 BST 膜层的结晶取向主要取决于内生成核机理,类比 BST30 粉末样的标准 XRD 图谱所示的各晶向强度分布可知,BST 膜层主要呈现(101)取向,且其取向不随 MgO(001) 缓冲层厚度的变化而变化。这可以从图 6(c) 和 (d) 的 AFM 结果以及图 7(c) 和 (d) 的 SEM 结果中得到验证,在 MgO(001) 缓冲层上生长的 BST 膜层颗粒大小的均匀性要小于在 MgO(111) 缓冲层上生长的 BST 膜层,粗糙度则更大,而且膜层呈明显的粒状结构。

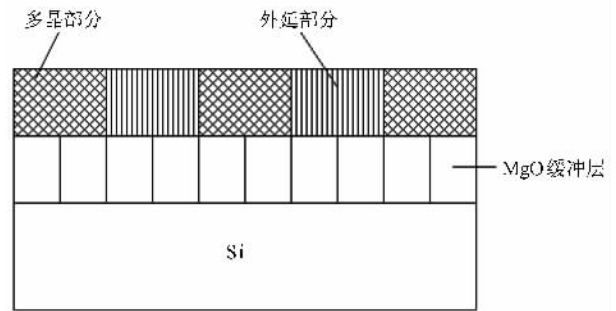


图 5 改进的膜层模型

### 3.2. BST 薄膜的光学常数的确定

BST 作为一种性能优良的光学材料,其光学常数,即折射率  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  以及薄膜厚度  $d$  的准确测定是非常重要的。关于测量薄膜光学常数以及厚度的方法很多,如椭偏法、棱镜耦合法、包络线法、光度法等<sup>[21]</sup>。光度法是通过测量薄膜的反射和透射光谱,利用色散模型,来拟合薄膜的光学常数。相对于其他方法,这种方法具有简单、快速的特点,无需输入任何带有薄膜信息的初始值,可以测量很薄薄膜的光学常数,因此本试验也采用光度法测量 BST 薄膜及 MgO 缓冲层的光学常数。但由于本试验采用单晶 Si 作为衬底材料,而单晶硅在可见光范围内存在较大的吸收,因而无法通过测量透过率来拟合光学常数,因而本文利用反射率测定仪测量薄膜的反射率曲线,借助于 Sellmeier 色散模型公式,运用改进的单纯形法来拟合薄膜的光学常数和厚度<sup>[22]</sup>。但反射谱对薄膜样品的吸收不灵敏,因而无法得到  $k(\lambda)$  的准确值<sup>[21]</sup>。对于在以 MgO(001) 为缓冲层的 Si 衬底上生长的 BST 薄膜,需采用双层膜系结构进行处理。

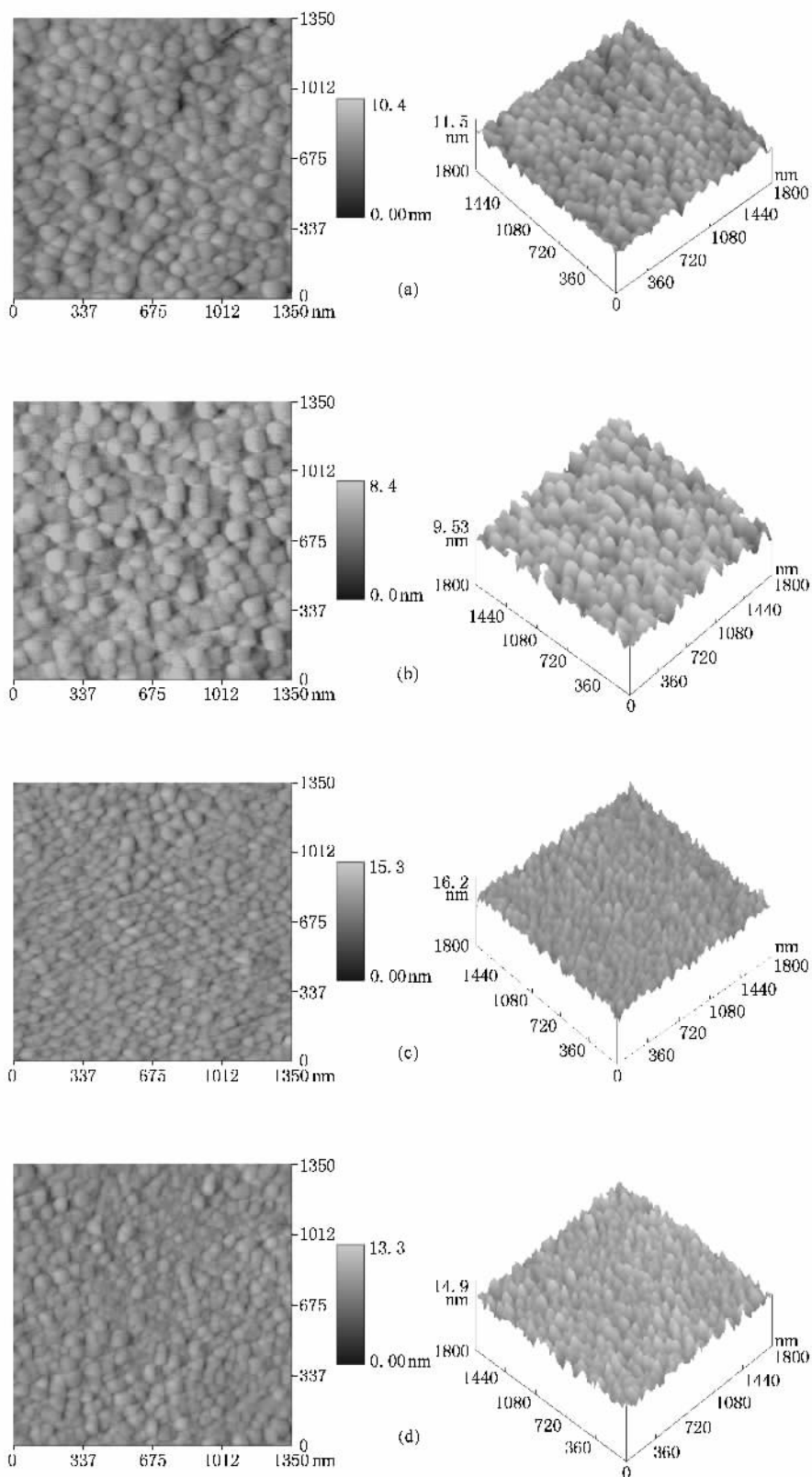


图6 MgO 缓冲层上生长的 BST 薄膜的 AFM 结果 (a)(b) 两块样品的缓冲层是利用 sol-gel 法制备的, 其层数为 2 层和 15 层 (c)(d) 两块样品的缓冲层是利用磁控溅射法制备的, 其溅射时间分别为 5 min 和 20 min

表 1 以 MgO 为缓冲层的 Si 衬底上生长的 BST 薄膜的色散参量和膜厚的拟合结果

编号	材料	$d/\text{nm}$	$n(\lambda = 400\text{--}780 \text{ nm})$
1	MgO 缓冲层	94.168	1.7266—1.6888
	BST	184.17	2.3129—2.1420
2	MgO 缓冲层	284.41	1.6618—1.6253
	BST	189.05	2.2375—1.9767
3	MgO 缓冲层	111.61	1.8563—1.6922
	BST	211.31	2.3917—2.1913
4	MgO 缓冲层	238.31	1.7080—1.6430
	BST	189.49	2.3079—2.0481

下面是分别在较薄和较厚的 MgO 缓冲层上生长的 30 层 BST 薄膜的拟合结果,其中两块样品的缓冲层是利用 sol-gel 法制备的,其层数为 2 层和 10 层,编号为 1、2;另外两块样品的缓冲层是利用磁控溅射法制备的,其溅射时间分别为 5 min 和 20 min,编号为 3、4.表 1 为各样品缓冲层及膜层厚度和光学常数的拟合结果.从图 8 及表 1 所示的结果来看,拟合得到的 MgO 缓冲层和 BST 膜层的折射率都在

文献报道的范围之内<sup>[23-25]</sup>,其中每块样品的厚度也与 SEM 测量结果符合得很好,如图 7 所示.

从图 8(a)中可以看出,利用溅射方法制备的 MgO 缓冲层的折射率(3 号片,  $n_{3\_MgO} = 1.7068$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ )要高于采用 sol-gel 法制备的 MgO 缓冲层的折射率值(1 号片,  $n_{1\_MgO} = 1.6927$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ),这是由于采用 sol-gel 法制备的薄膜其致密程度没有利用溅射方法制备的薄膜高,膜层结构较为疏松,而膜层的折射率取决于聚集密度  $p$  ( $p = \text{薄膜中固体部分体积}/\text{薄膜的总体积}$ )<sup>[21]</sup>,即  $n = pn_s + (1 - p)n_0$ ,其中  $n_s$  和  $n_0$  分别代表膜层固体部分和空隙的折射率.膜层越疏松,其  $p$  越小,则折射率  $n$  越小.从图 8(a)中还可以看出,随着膜层厚度的增加,拟合得到的 MgO 缓冲层的折射率均有所下降(2 号片,  $n_{2\_MgO} = 1.6382$ ; 4 号片,  $n_{4\_MgO} = 1.6501$ ,  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ),这是由于随着缓冲层厚度的增加,其膜层中混入的杂质以及缺陷密度增多,使得膜层对入射光的散射增强,从而使得反射率曲线低于理论值,而使用 Sellmeier 色散模型的前提条件是忽略膜层的折射率非均匀性

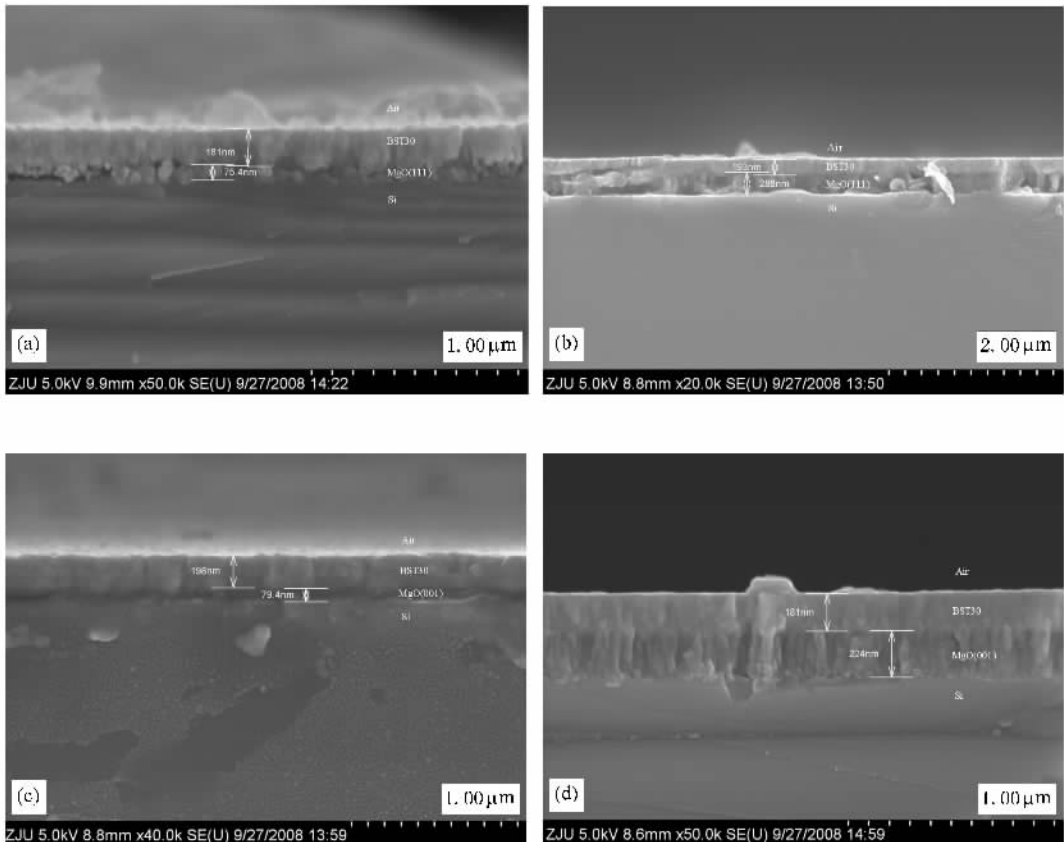


图 7 MgO 缓冲层上生长的 BST 薄膜的 SEM 结果 (a)(b)两块样品的缓冲层是利用 sol-gel 法制备的,其层数为 2 层和 10 层 (c)(d)两块样品的缓冲层是利用磁控溅射法制备的,其溅射时间分别为 5 min 和 20 min

以及膜层的散射,这样会将反射率理论与实验曲线的差别引入到光学常数的拟合过程当中,使得计算得到的折射率偏低.同时我们还发现,利用溅射方法制备的 MgO 缓冲层的光学常数受厚度的影响小于利用 sol-gel 法,这是由于溅射镀膜是在真空中进行的,相比较 sol-gel 法所处的大气环境,引入杂质的概率较小,产生的缺陷也少,因此对入射光的散射和吸收也少.这种误差同样会引入到第二层 BST 薄膜的光学常数及厚度的计算结果中去.从图 8(b)中,可以看出在较厚的 MgO 缓冲层上生长的 BST 膜层的折射率低于在较薄的 MgO 缓冲层上生长的 BST 膜层的值,其具体结果如表 1 所示.

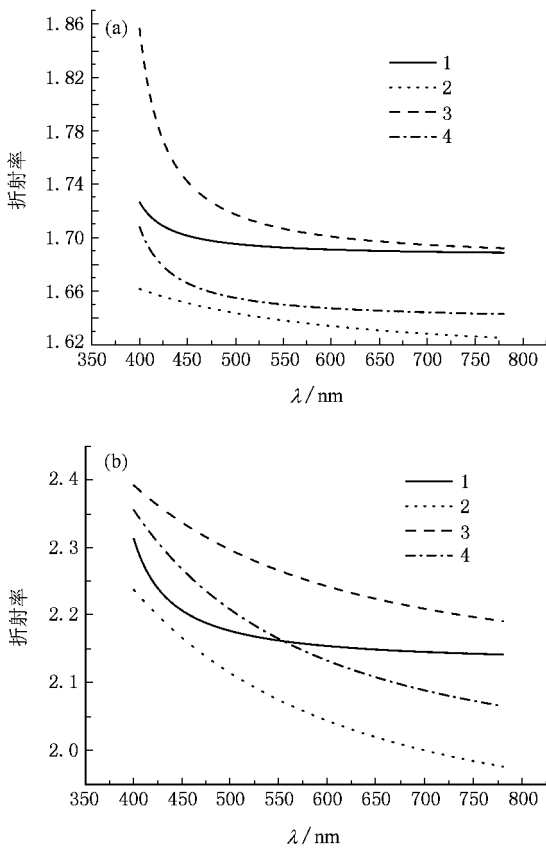


图 8 各样品的折射率拟合曲线 (a)MgO 缓冲层 (b)BST 薄膜

### 3.3. BST 薄膜的电学特性

图 9 展示的是以 MgO 为缓冲层的 Si 衬底上生长的 BST 薄膜同在 Si 衬底上直接生长的 BST 薄膜的  $I-V$  曲线对比结果,其中编号(a)(b)(c)(d)的含义同图 6 中保持一致,编号(e)代表在 Si 衬底上直接生长的 BST 薄膜的  $I-V$  曲线.从图中可以看出,曲线(e)的值明显高出其他曲线两个数量级,这说明

MgO 缓冲层的存在可以有效地降低 BST 膜层的漏电流,从图 9 的插图中还可以看出,BST 膜层的漏电流随 MgO 缓冲层厚度的增加略有下降,而且在厚度接近的情况下,采用 Sol-gel 方法制备的 MgO 缓冲层对 BST 膜层漏电流的阻隔作用没有利用溅射方法制备的效果好,这大概是由于 sol-gel 法是在大气环境下进行的,其制备的 MgO 缓冲层较为疏松,容易引入杂质和造成针孔,使得缓冲层的电阻率降低,导致漏电流增大,而溅射方法是在真空环境中完成的,其制备的 MgO 缓冲层较为致密,不易引入杂质和形成缺陷,因此对 BST 膜层漏电流的阻隔作用也就优于采用 sol-gel 法制备的 MgO 缓冲层.

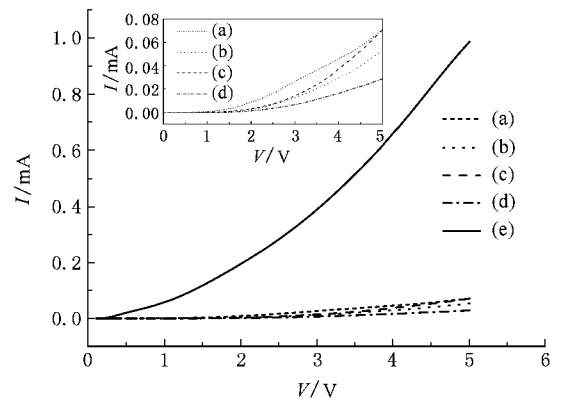


图 9 各样品的  $I-V$  曲线对比 ( $V=0-5 V$ )

从图 10 中我们发现,在样品上加反向电压后,在 Si 衬底上直接生长的 BST 薄膜的  $I-V$  曲线出现了类似于 p-n 结的电流电压特性.我们所有的样品均采用 ITO 作顶电极,而直接将重掺杂 n 型 Si 衬底作为底电极,电学特性的测量是基于 ITO/BST/MgO/n-Si 的器件结构.实验中仅根据图 10 中曲线(e)的特征无法证明

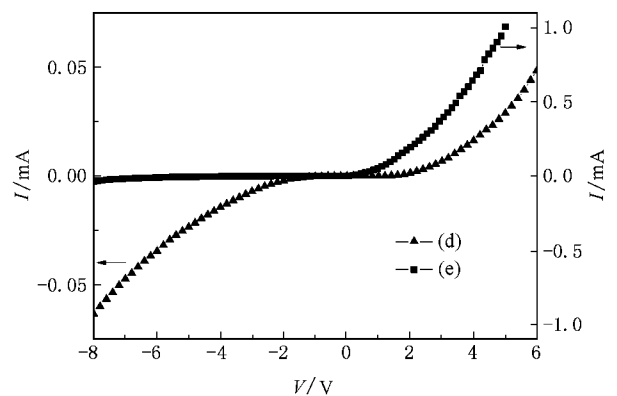


图 10 加反向电压后 Si 衬底上直接生长的和以 MgO 为缓冲层的 BST 薄膜的  $I-V$  曲线

p-n 结效应是来自 ITO 与 BST 膜层的接触还是 BST 与 Si 衬底的接触,于是我们对样品 4 也进行了类似的测量,其结果如图 10 中曲线 d)所示.我们发现样品(d)的 p-n 结效应基本消失,通过类比李跃甫等人的结论<sup>[26]</sup>,可以得知样品(e)出现的 p-n 结效应主要是反映了 BST 与 Si 表面的接触特性,而不是 BST 与 ITO 电极的接触特性.同时还可以得知 MgO 缓冲层可以有效地降低 BST 膜层同衬底之间的 p-n 结效应,使 BST 更多呈现自身的介质特性.

从图 9 和图 10 中还可以看出,铁电 BST 本身并非理想的绝缘介质.我们采用的器件结构容易使 BST 膜层和 Si 衬底之间形成异质 p-n 结,导致产生较大的漏电流,即使采用 MgO 缓冲层作为隔离层,其测量得到的漏电流仍然较其他文献中所报道的偏大<sup>[27,43]</sup>,因此需要对器件结构加以改进.

## 4. 结 论

分别采用 sol-gel 法和磁控溅射法在 Si(001)单

晶衬底上制备出 MgO(111)和(001)取向的缓冲层薄膜,随后生长 BST30 铁电薄膜.通过分析薄膜的微观结构和表面形貌,发现其中较厚的 MgO(001)缓冲层上可长出(101)择优取向的 BST30 薄膜,这是由于此时 BST 膜层中内生成核机理占主导造成的.而在较薄的 MgO(111)缓冲层上,BST 膜层内多晶和外延部分的存在,使得最后的晶向呈现出(101)和(111)取向相互竞争的现象,且随着 MgO(111)缓冲层厚度的增加,BST30 膜层中 Ti-O(001)初始层出现的概率随之提高,从而使其(101)取向被抑制,(001)取向得到加强.利用采用改进的单纯形方法拟合样品的反射率曲线,得到了 BST30 薄膜和 MgO 缓冲层的光学常数和厚度,其中厚度的拟合值与 SEM 的测量结果一致.本文最后分析了 BST30 薄膜的 *I-V* 曲线,发现 BST 膜层与 Si 衬底之间有 p-n 效应,同时还发现 MgO 缓冲层对 BST30 薄膜的漏电流有明显的阻隔作用,可以有效消除 BST 膜层的 p-n 结效应.

- [1] Mohammed M S, Naik R, Mantese J V, Schubring N W, Micheli A L, Catalan A B 1996 *J. Mater. Res.* **11** 2588
- [2] Chang W, Horwitz J S, Carter A C, Pond J M, Kirchoefer S W, Gilmore C M, Chrisey D B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1033
- [3] Liu S, Liu M, Zeng Y, Li C, Chen S, Huang Y, Xia D 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **22** 73
- [4] Nagaraj B, Sawhney T, Perusse S, Aggarwal S, Ramesh R, Kaushik V S, Zafar S, Jones R E, Lee J H, Balu V, Lee J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3194
- [5] Knauss L A, Pond J M, Horwitz J S, Chrisey D B, Mueller C H, Randolph Treece 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 25
- [6] Zhang T J, Li S Z, Zhang B S, Pan R K, Huang W H, Jiang J 2007 *Ceramics International* **33** 723
- [7] Cheng J G, Tang J, Zhang A J, Meng X J, Chu J H 2000 *Appl. Phys. A* **71** 667
- [8] Tombak A, Maria J P, Ayguavives F, Zhang Jin, Stauff G T, Kingon A I, Mortazawi A 2002 *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* **12** 1531
- [9] Park B H, Peterson E J, Jia Q X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 533
- [10] Wang G S, Zhang Y Y, Mao C L, Dong X L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 061104
- [11] Qin W F, Xiong J, Zhu J, Tang J L, Jie W J, Wei X H, Zhang Y, Li Y R 2008 *J Mater Sci: Mater Electron.* **19** 429
- [12] Wang S X, Hao J H, Wu Z P, Wang D Y, Zhuo Y, Zhao X Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 252908
- [13] Zhu W C, Cheng J R, Yu S W, Gong J, Meng Z Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032907-1
- [14] Basit N A, Kim H K, Blachere J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3941
- [15] Wemple S H 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 2151
- [16] Yoon J, Kim K 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2661
- [17] Chen X Y, Wong K H, Mak C L, Yin X B, Wang M, Liu J M, Liu Z G 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5728
- [18] Hoffmann S, Waser R 1999 *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** 1339
- [19] Zhang W X, Xu Z Y, Wang C A, Zhao B F 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 133
- [20] McKee R A, Walker F J, Specht E D, Harding J H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2741
- [21] Tang J F, Gu P F, Liu X, Li H F 2006 *Modern Optical Thin Film Technology* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p214—219 (in Chinese) [唐晋发、顾培夫、刘旭、李海峰 2006 现代光学薄膜技术(杭州:浙江大学出版社)第 403—412 页]
- [22] Shen W D, Liu X, Ye H, Gu P F 2004 *Acta. Opt. Sin.* **24** 885 (in Chinese) [沈伟东、刘旭、叶辉、顾培夫 2004 光学学报 **24** 885]
- [23] Thielsch R, Kaemmer K, Holzapfel B, Schultz L 1997 *Thin Solid Films* **301** 203
- [24] Pontes F M, Leite E R, Pontes D S L, Longo E 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5972
- [25] Baba S, Mori I, Nakano T 2000 *Vacuum* **59** 531
- [26] Li Y F, Ye H, Fu X H 2008 *Acta. Phy. Sin.* **57** 1229 (in Chinese) [李跃甫、叶辉、傅兴海 2008 物理学报 **57** 1229]

[ 27 ] Jia J , Huang K , Pan Q , He D 2007 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **42** 9

## Study of structure and properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin film with prefer-orientated MgO buffer layer on the silicon substrate<sup>\*</sup>

Yin Yi Fu Xing-Hai Zhang Lei Ye Hui<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 300027 , China )

( Received 7 October 2008 ; revised manuscript received 6 November 2008 )

### Abstract

The ( 001 ) and ( 111 )-oriented MgO buffer layers , on which ferroelectric  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  ( BST30 ) thin films were prepared subsequently , have been grown on Si ( 001 ) single-crystal substrates by sol-gel and magnetron sputtering methods. The microstructure of the thin films was investigated by XRD , AFM and SEM. The results showed that the ( 101 )-prefer-oriented BST30 thin film was obtained on the thicker MgO ( 001 ) buffer layer , while only the competition between the ( 101 ) and ( 111 ) orientations of BST30 can be observed on the thinner MgO ( 111 ) buffer layer. With the increasing thickness of MgO ( 111 ) buffer layer , the BST30 thin film 's ( 101 ) orientation was restrained , whereas the ( 001 ) orientation was strengthened. The improved simplex method was utilized to obtain the optical constant (  $n$  ) and thickness (  $d$  ) of BST30 thin film and MgO buffer layer. It was also found that the MgO buffer layer can significantly decrease the leakage current and p-n junction effect of BST30 thin film.

**Keywords** :  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  ( BST30 ) , ferroelectric thin film , preferred orientation , sol-gel

**PACC** : 8100 , 8115C , 8270G , 6855

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60578012 ) and by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province China ( Grant No. X405002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : huiye@zju.edu.cn