专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜*

熊沛雨[1)2)] 倪壮[2)] 林泽丰[2)] 柏欣博[2)] 刘天想[2)]
张翔宇[2)] 袁洁[2)] 王旭[2)†] 石兢[1)‡] 金魁[2)]

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

(2023 年 2 月 7 日收到; 2023 年 3 月 3 日收到修改稿)

$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) 铁电薄膜因为拥有高介电常数、强电场调谐性和较低的微波频段介电损耗可应用于微波可调谐器件. 然而铁电材料中普遍存在的介电常数-温度依赖性使得常规单组分铁电薄膜的高可调率温区受制于相变温度, 难以满足宽温域适用性的需求. 为研究可用于宽温域功能器件的铁电薄膜, 采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备了单组分 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜、$Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 薄膜以及 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 异质结构薄膜. 通过对比其介电性能, 发现垂直方向上 Ba/Sr 组分分布可有效改善 BST 薄膜的温度依赖性, 然而异质结构的构建可能带来界面问题, 同时也使其品质因子难以提升. 本文提出采用独特的水平方向连续组分薄膜制备技术制备 BST 组合薄膜, 有望在拓宽 BST 薄膜相变温区的同时避免界面控制的难题.

关键词: $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜, 可调谐微波器件, 连续组分薄膜, 温度依赖性

PACS: 77.55.fe, 85.5.–n, 81.05.Zx, 07.89.+b **DOI:** 10.7498/aps.72.20230154

1 引 言

1920 年, Valasek [1] 在美国物理学会会议上提出罗息盐中极化强度 $\boldsymbol{P}$ 与电场强度 $\boldsymbol{E}$ 之间存在与磁滞回线类似的关系, 标志着铁电材料的概念正式诞生 [2,3]. 很快, 研究人员发现, 随着温度的升高, 铁电材料经历从铁电相到顺电相的转变, 这一相变的特征温度被称为居里温度. 铁电相存在自发极化, 且自发极化可在电场作用下转向 [4]; 而在居里温度以上的顺电相, 自发极化消失. 铁电材料因具有压电、热释电、铁电、介电可调性等丰富的物性而广受研究界关注. 虽然从 20 世纪 30 年代起, $BaTiO_3$ 材料就已被应用于制作电容器、声表面波换能器等器件, 但当时使用的是块体材料, 使其应用范围受限 [5,6]. 功能器件的发展和应用往往离不开材料制备技术的变革. 20 世纪 80 年代, 薄膜制备技术取得突破性进展, 微波元件小型化且与单片微波集成电路 (monolithic microwave integrated circuits, MMICs) 的集成成为可能, 铁电材料及器件也逐渐向薄膜化、集成化发展 [7–12]. 当时铁电薄膜的主要应用需求是非易失性铁电存储器, 它利用铁电相固有的双稳态极化状态 (即电滞回线) 分别代表“0”和“1”两个状态, 因而断电不会丢失信息 [13,14]. 此外, 在顺电相, 铁电材料具有高达 10^2—10^3 量级且由电场调控的介电常数, 因而可用于构建微波可调谐器件. 相比于半导体、射频微机电 (MEMS) 等调谐技术, 铁电材料具有调谐速度极快 (ns 级)、功率消耗低等优势, 有望用于构建新一代可重构通信系统, 实现工作频率或工作模式的灵活切换、雷达

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0718700) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: risingsunwx@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jshi@whu.edu.cn

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society

波束方向的快速扫描等[15−18].

铁电材料的介电常数与偏置电场的依赖性常用相对可调率 n_r 来描述, 定义为外加电场时相对介电常数的变化量与零电场下相对介电常数的比值, 即 $n_r = (\varepsilon_0 - \varepsilon_E)/\varepsilon_0 \times 100\%$. 介电损耗 ($\tan\delta$) 来源于电介质中微弱导电、转向极化等所引起的热能耗散, 一般定义为复介电常数的虚部与实部之比, $\tan\delta$ 的倒数即为品质因子 Q. 此外, 材料介电性能的温度依赖性也是应用中一个相当重要的参数, 常用电容温度系数 (temperature of coefficient of capacitance, TCC) 来描述, 定义为某温度范围内电容值的相对变化再比上与其温差的比值, 即: $\mathrm{TCC} = (C_{\mathrm{MAX}} - C_{\mathrm{MIN}})/(C_{\mathrm{MAX}} \cdot \Delta T)$. 对于微波可调谐应用, 铁电材料的介电可调率越高, Q 值越大, 温度依赖性越低, 调谐单元的性能就越好. 在铁电材料中, 钙钛矿型铁电材料钛酸锶钡 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) 具有高介电常数、强的电场可调性和微波频率下相对较低的介电损耗, 自 1990 年代起, 在微波可调谐应用研究领域获得广泛关注[15−19]. 经过多年的发展, 目前, 一些大型半导体公司已开发出商用铁电薄膜可变电容产品, 可在室温附近 200 K 温区内使用.

不过, BST 材料的介电常数具有强烈的温度依赖性, 通常其介电常数 ε 和相对可调率 n_r 在居里温度点附近达到峰值, 偏离居里温度后, 介电常数及可调率迅速下降. 因此, 常规的 BST 基铁电薄膜器件的性能受环境温度影响很大, 最佳适用温区严重受制于铁电薄膜的相变温度, 难以满足微波器件的宽温域适用性需求.

针对温度稳定性问题, 研究人员们也提出了一些解决方法. 例如在远离居里温度点的工作温区来降低器件的介电温度敏感性, 但这无疑会带来介电可调率的大幅降低[19]. 通过对器件进行严密封装也可以减轻外部温度变化带来的影响, 但设备整体尺寸增大、成本更高的问题也随之产生[20]. 除此之外, 很多研究提出可以通过使体系不同区域对应的居里温度不同, 进而拓宽整个体系的铁电-顺电相变温区, 降低其温度依赖性[21−23]. 引入多个居里点最常见的方式是人工形成化学成分不均匀, 如额外引入其他元素或化合物的掺杂等[24,25], 而在 BST 体系中, 简单地改变 Ba/Sr 比, 即可大范围改变居里温度[26]. 总之, 实现兼具高可调率、高品质因子和高温度稳定性的 BST 薄膜是推动其真正走向应用的关键.

针对上述背景, 本文分别生长了单组分铁电薄膜和垂直组分铁电薄膜异质结, 对其进行介电性能表征并对比其介电性能的温度稳定性. 此外发展了独特的水平方向连续组分薄膜制备技术制备了 BST 组合薄膜[21], 尝试通过水平方向的组分区间降低样品温度敏感性, 同时提升薄膜的品质因子.

2 实验方法

2.1 单组分 BST 薄膜生长

使用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法, 在 (001) 取向 MgO 单晶衬底上生长 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 单组分薄膜. MgO 衬底与 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜之间的晶格失配度稍大 (约 5%), 但其介电常数适中 (约 9.65), 介电损耗也非常低 ($\tan\delta \leqslant 10^{-3}$ @77 K, 1 GHz), 因此被视为一种微波器件的理想衬底. 此前文献 [27, 28] 展示过在 MgO 衬底上制备出高质量 BST 薄膜. 同时, MgO 衬底成本低廉, 也适合实验室镀膜工艺的细致优化和实用化器件的批量生产. 薄膜生长时, 将基片温度设置为 700 ℃, 靶材分别是 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 和 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 两种组分, 靶基距约为 50 mm, 使用 248 nm KrF 准分子激光器, 激光频率和能量分别设置为 5 Hz 和 400 mJ. 在沉积过程中, 探索了 0.02—0.15 Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa) 区间内几个不同大小的生长氧压对薄膜性能的影响, 通过合适的条件控制, 实现薄膜沉积过程中溅射辉光明亮、均匀, 呈饱满的烛焰状. 沉积结束后立即关闭氧气进气口, 把真空度恢复到 10^{-6} Torr 量级, 然后快速降温到室温附近.

2.2 介电性能测试

本文主要关注 BST 薄膜的介电性能, 即相对可调率 n_r、品质因子 Q 和电容温度系数 TCC. 通过磁控溅射的方式在 BST 薄膜样品上生长一层薄的 Ti 过渡层与约 200 nm 厚的 Pt 电极. 采用 lift-off 的方式制作出叉指电极进行测试 (电极手指长度为 350 μm, 手指之间间隙为 5 μm, 手指数为 20). 介电性能测试使用的仪器为阻抗分析仪 (Agilent 4294A), 它采用自动平衡电桥法, 测试频率范围为 40 Hz—110 MHz, 可以提供 40 V 的偏置电压. 由低温探针台 (Lakeshore CRX-4K) 提供

变温环境 (4—350 K) 和测试平台. 本文中的相对可调率 n_r 和品质因子 Q 的数据都取自频率为 1 MHz 处.

2.3 BST 组合薄膜生长

组合激光分子束外延技术是利用可连续移动的掩膜板进行组分分布控制 [29]. 首先, 将 10 mm × 10 mm 大小, 取向为 (001) 的 MgO 单晶衬底加热到 700 ℃, 并通入氧气使气压维持在 0.1 Torr. 衬底与靶材之间的距离约为 50 mm. KrF 准分子激光 (波长 $\lambda = 248$ nm) 的能量密度和频率分别为 3 J/cm^2 和 6 Hz. 具体的生长过程如下: 第 1 步溅射 $SrTiO_3$ 靶材, 同时掩膜板从左向右以恒定的速度连续移动, 逐渐遮挡整个衬底, 从而在衬底表面形成 $SrTiO_3$ 成分的厚度梯度分布; 第 2 步溅射 $BaTiO_3$ 靶材, 同时使掩膜板从右向左以恒定的速度连续移动, 逐渐遮挡整个衬底, 从而 $BaTiO_3$ 成分也会形成厚度梯度分布. 这两个成分的厚度梯度分布的"楔形"的组合形成了 Ba 含量 x 的梯度分布, 即 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 组合薄膜. 为了避免超晶格结构的形成, 一个周期内的薄膜厚度应限制在一个原胞之内. 通过重复 110 个生长周期, 在一片衬底上获得了相应厚度的、Ba 含量 x 从 0 至 1 的 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 组合薄膜.

3 结果与讨论

3.1 单组分 BST 薄膜

使用 PLD 生长了 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 和 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 两种不同组分的 BST 薄膜, 通过调节生长氧压来调控其中的氧含量. 生长出的薄膜均呈单一取向 ((00l) 取向), 厚度均匀 (约为 350 nm), 结晶性和外延性良好, 如图 1(a)—(c) 所示 (分别为 X 射线衍射 (XRD) 面外 θ—2θ 扫描、(031) 峰倒易空间衍射 (RSM) 和 XRD 面内 φ 扫描). 其中, 如图 1(d) 所示, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 叉指电容样品 (0.1 Torr 生长

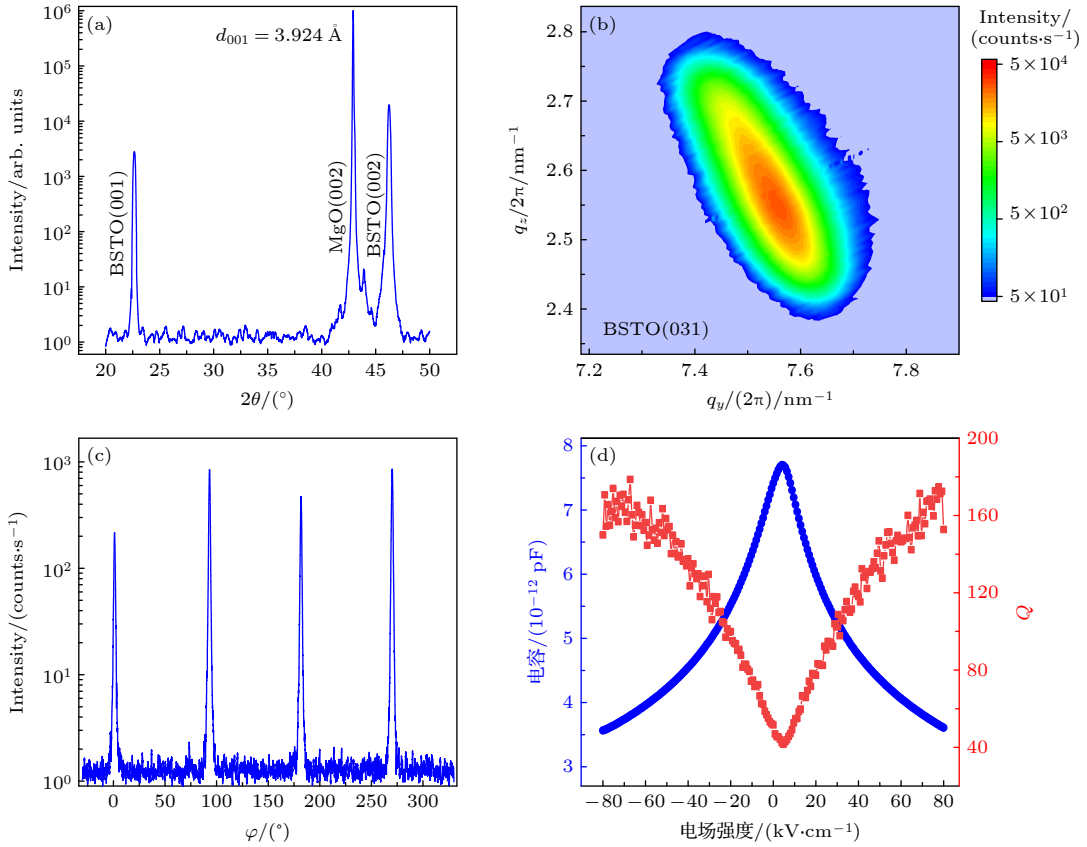

图 1 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 样品的 (a) 面外 X 射线 θ-2θ 扫描, (b) (031) 峰倒易空间衍射 (RSM), (c) X 射线面内 φ 扫描, (d) 室温下电容值与品质因子随外加电场的变化

Fig. 1. (a) Out of plane XRD spectra of θ-2θ scanning for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ film; (b) RSM of (301) diffraction peak for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ film; (c) XRD spectra of φ scanning for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ film; (d) dependence of capacitance and Q with electric field at room temperature.

氧压) 在室温下外加电场后, 展现了比较典型的介电常数-电场依赖关系, 在 1 MHz 频率、80 kV/cm 电场下电容值从 7.7 pF 变到了 3.6 pF, 电容可调率达到 53.8%, 零场下 Q 值约为 40.

完成基本的室温测量之后, 对该系列样品进行了变温介电性能表征, 结果如图 2 所示, 图 2(a), (b) 和图 2(c), (d) 分别为不同生长氧压的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 组分样品和 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 组分样品零偏压下的电容值 (C_0) 和 Q 随温度的依赖关系. C_0 可反映样品的介电常数, 对于 BST 样品, 其介电常数与可调率往往呈正相关, 而与对应的 Q 值往往呈相互制约关系 [30,31]. 由图 2 可见, 当氧压过小 (如 0.02 Torr) 或过大 (如 0.15 Torr) 时, 样品的 C_0 都较小 (相应的 Q 值较高), 分析认为这两种生长氧压都与最佳条件相差较大. 从中提取 C_0 峰值对应的温度, 记为 T_M, T_M 处于居里温度附近, 将 $T < T_M$ 时视为铁电相, $T > T_M$ 时视为顺电相. 通过图 2 可以看到, 该系列样品在温度远离 T_M 时, 都出现 C_0 的下降和 Q 值的上升. 在铁电相, 品质因子 Q 整体较低, 可能是由于较多不同取向的铁电畴的存在, 畴壁处的介电损耗较大导致的 [32,33]. 而在顺电相, 当温度远离 T_M 时, C_0 下降, 而 Q 值则升高, 与大量相关研究中报道的可调率和 Q 值的反向制约关系一致, 暗示了某些本征的耦合机制 [30,31].

图 3 展示了该系列样品的 T_M (图 3(a)) 和可调率峰值 n_{rMAX} (图 3(b)) 随生长氧压的增加都呈现先增大后减小的非单调行为. 从而证明了对于不同组分的 BST 薄膜, 生长氧压等生长条件能够在很大的范围内调控薄膜的介电性能 [34,35]. 由图 3(a) 可见, $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 组分样品的 T_M 整体明显低于 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 组分样品, 这是由于在 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 材料中, 其居里温度随 Ba 含量 x 的增大而升高 [26].

对不同氧压下生长的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 系列样品进行了面内面外 XRD 表征, 并提取面内晶格常数 a 和面外晶格常数 c 随生长氧压的变化, 如图 4(a) 所示, 可以看到随生长氧压的增大, 氧空位逐渐填充, 面外晶格常数 c 迅速下降进而饱和, 面内晶格常数 a 也有下降的趋势, 但整体对于生长氧压的依

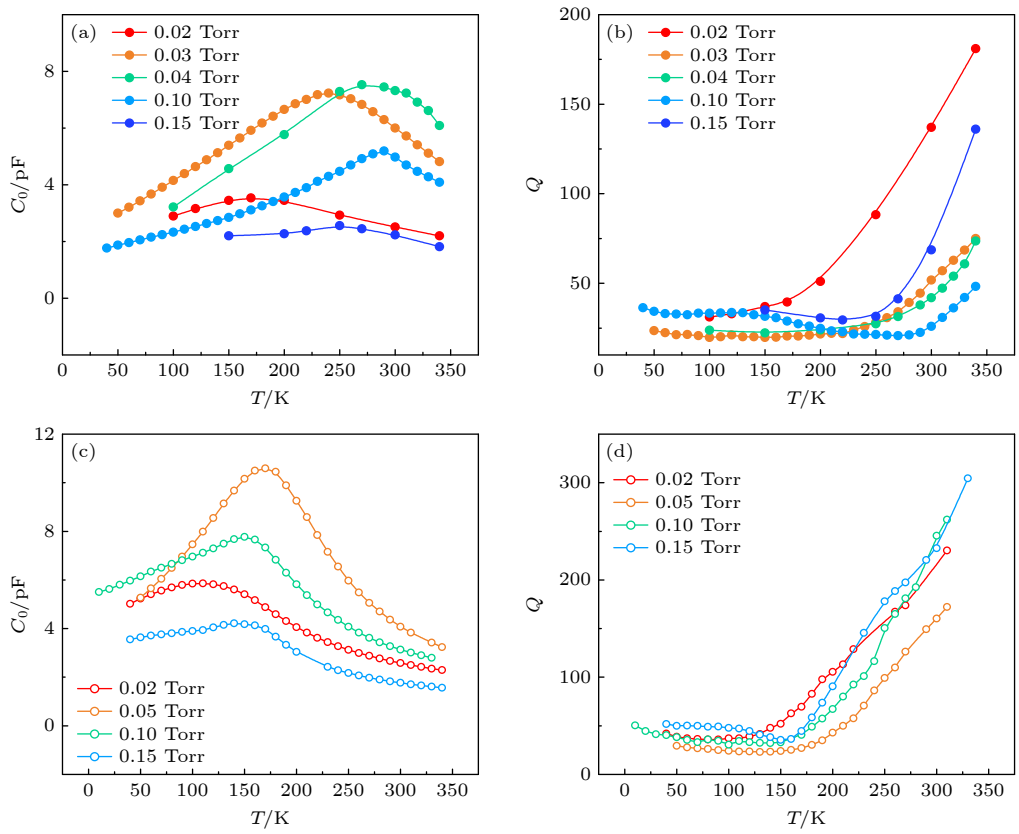

图 2 不同生长氧压的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜的 (a) C_0 和 (b) 品质因子随温度变化; 不同生长氧压的 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 薄膜的 (c) C_0 和 (d) 品质因子随温度变化

Fig. 2. Temperature dependence of C_0 (a) and Q (b) for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films deposited at different oxygen pressures; the temperature dependence of C_0 (c) and Q (d) for $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ films deposited at different oxygen pressures.

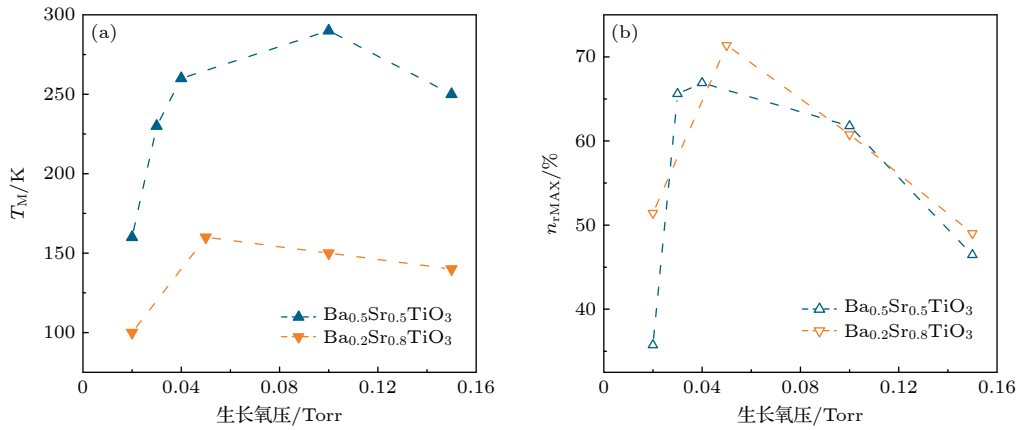

图 3 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 和 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 薄膜的 (a) T_M 和 (b) n_{rMAX} 随生长氧压的变化

Fig. 3. Relationship between T_M (a) and n_{rMAX} (b) for the $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ and $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ films and their growth oxygen pressure.

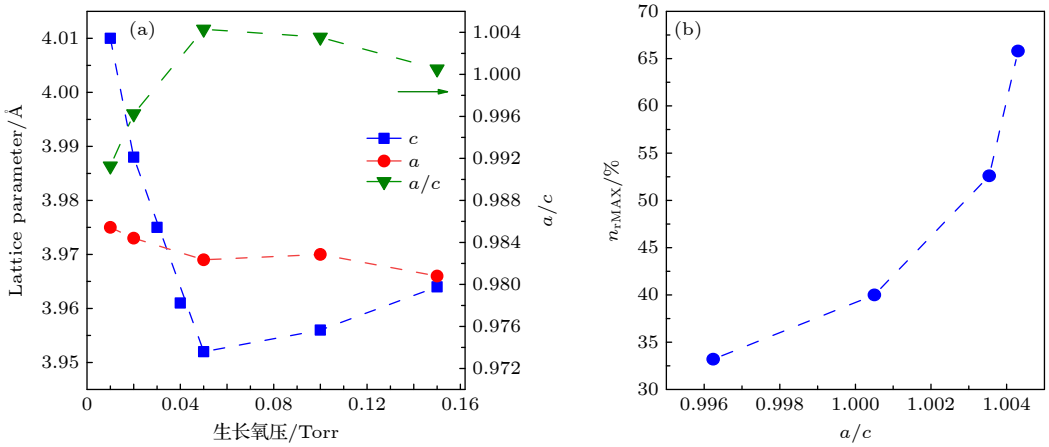

图 4 (a) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 组分样品的面内 (a)、面外晶格常数 (c) 及四方畸变比 (a/c) 随生长氧压的变化; (b) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 组分样品的可调率随四方畸变比 a/c 的变化

Fig. 4. (a) Relationship between the in-plane lattice constant (a), out-of-plane lattice constant (c), the ratio of in-plane lattice constant/ out-of-plane lattice constant (a/c) of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films and their growth oxygen pressure; (b) the relationship between the n_{rMAX} and a/c of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films.

赖性低, 这与文献 [27] 报道情况类似. 通过面内/面外晶格常数之比 (a/c) 随着氧压的变化可以看出, 随着氧压增大, 该系列 BST 薄膜的应变状态逐渐从面内压缩转化为面内拉伸. 据此尝试建立薄膜微结构-介电性能之间的构效关系, 即将该系列样品的面内面外比 (a/c) 和介电性能 (可调率) 联系起来. 如图 4(b) 所示, 可调率随 a/c 增大而增大, a/c 略大于 1 时展示出了最大可调率, 说明在一定的范围内, 适度的面内拉伸应变对可调率的优化是有利的 [28,36].

通过以上生长氧压调控 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 和 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 两种不同组分 BST 薄膜的结果可以看到, 对于不同 Ba/Sr 组分或不同生长条件的 BST 薄膜, 可调率和 Q 值都严重依赖于温度. 即单组分 BST 薄膜的介电性能在 T_c 附近随温度显著变化, 这意味着温度稍有偏离, 器件性能就会显著下滑. 因此, 单组分薄膜样品难以适用于温差较大的应用场景, 需要使用其他方法来增强其温度稳定性.

3.2 垂直组分梯度 BST 异质结构薄膜

将以上两种组分的 BST 薄膜在垂直方向上叠加, 生长了 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 异质结构样品. 选取居里温度不同的两种组分, 在工作温度在二者居里温度之间时, T_C 较低的组分处于顺电相, T_C 较高的组分处于铁电相. 在这个温度区间内, 处于铁电相的可调率将随温度的升高而升高, 处于顺电相的可调率将随温度的升高而降低, 二者相互补偿, 因此整体温度依赖性降低. 对于平面电

容 (如叉指电容), 可近似认为两种组分处于并联关系, 即理论上其可调率由两种组分薄膜共同贡献得到 [37]. 对于 BST 材料, 还可以通过不同的 Ba/Sr 组分搭配来调节平台的温度范围, 用以满足不同温度环境下的使用需求. 根据上述单组分 BST 薄膜的生长经验, 通过综合考虑可调率与 Q 值的表现, 对 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 和 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ 分别选取了 0.04 Torr 和 0.10 Torr 的生长氧压来进行异质结对应组分的生长. 同样对异质结样品进行介电性能测试, 将得到的结果与其两种单组分样品的测试结果进行对比, 如图 5(a) 所示. 可以看出, 相比两个单组分样品, 异质结构样品的可调率随温度变化较为平缓. 为了定量化, 使用 TCC 来描述其温度稳定性. 通过计算 100—260 K 温区内的电容值相对变化, 可以得到它们的 TCC 分别为

$$\begin{aligned}\mathrm{TCC}_{0.5/0.5} &= (7.53\ \mathrm{pF} - 3.22\ \mathrm{pF})/(7.53\ \mathrm{pF} \times 160\ \mathrm{K}) \\ &= 3.58 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}, \\ \mathrm{TCC}_{0.2/0.8} &= (7.77\ \mathrm{pF} - 3.83\ \mathrm{pF})/(7.77\ \mathrm{pF} \times 160\ \mathrm{K}) \\ &= 3.17 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}, \\ \mathrm{TCC}_{\mathrm{hetero}} &= (11.45\ \mathrm{pF} - 7.47\ \mathrm{pF})/(11.45\ \mathrm{pF} \times 160\ \mathrm{K}) \\ &= 2.17 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1},\end{aligned}$$

可以看到, 异质结样品的电容温度系数 TCC相对两种单组分薄膜分别降低了约 40% 和 30%, 证明通过构建垂直方向上的异质结构可以有效地改善 BST 薄膜的温度稳定性, 为生产宽温区适用的微波器件提供了可能. 其他文献也通过类似的组分异质结获得了温度依赖性的降低 [37–40]. 如东南大学的 Zhu 等 [39] 在硅衬底上生长了 $(1–x)Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BZT-BCT) 多组分异质结薄膜, 成功地将 250—390 K 温区内的 TCC 降低到 $10^{-4}(K^{-1})$ 量级. 目前安森美半导体和意法半导体已分别推出可在–55—125 ℃ 和–55—150 ℃ 温区内使用的商业化 BST 铁电变容器, 而国内目前还未有公司推出相关商业器件.

虽然构建异质结的方式在一定程度上降低了温度依赖性, 但我们也注意到, 异质结样品的品质因子 Q 在可调率较高的温区都较低 (小于 30), 如图 5(b) 所示. 3.1 节中提到铁电相中存在的铁电畴壁可导致额外的损耗, 而在异质结样品中, 在低于 260 K 时, 两种组分至少其一处于铁电相, 因此在此范围内的 Q 值偏低, 高于 260 K 后逐渐进入顺电相, 可调率出现明显下降, 同时 Q 值出现明显上升. 除此之外, 不同组分 BST 层之间存在应力和元素扩散, 甚至可能出现电荷转移, 因此组分之间界面的存在不可避免地会引入额外的损耗, 造成 Q 值的降低. 因此, 对于异质结样品, 在提高材料温度稳定性的同时, 如何实现良好的界面控制是当前面临的难题.

3.3 水平方向连续组分 BST 薄膜

在以上工作的基础上, 提出采用组合激光分子束外延技术制备水平方向连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜. 该技术可通过掩模板周期性高速移动在晶胞厚度完成水平方向组分区间设计, 即一个生长周期内的厚度控制在一个原胞高度内, 避免了超晶格的形成, 得到组分连续变化的薄膜.

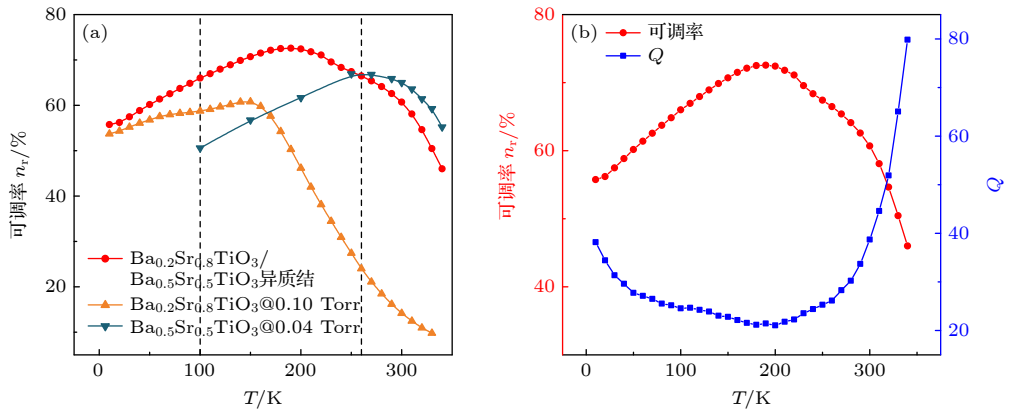

图 5 (a) $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 异质结构样品介电可调率的温度依赖性与单组分样品对比; (b) 异质结构样品的介电可调率与品质因子随温度的变化

Fig. 5. (a) Temperature dependence of n_r of the BST heterostructure film compared with BST single component films; (b) temperature dependence of n_r and Q of the BST heterostructure film.

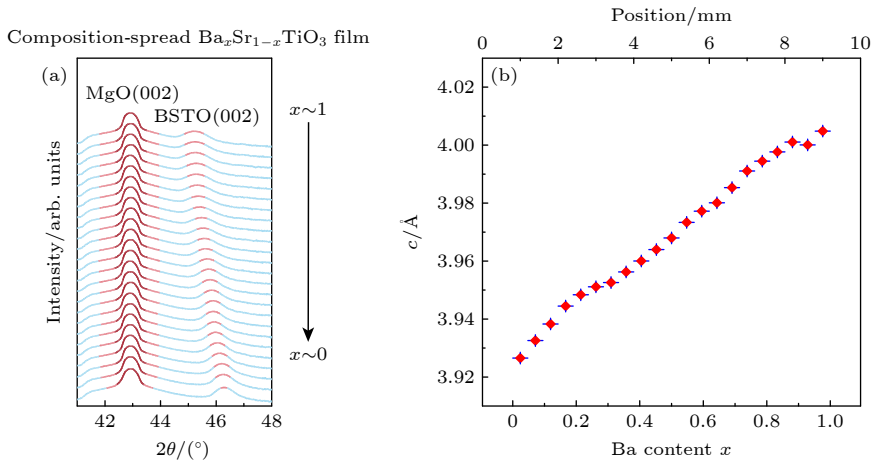

图 6 连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜的 (a) 微区 XRD θ-2θ 扫描, (b) c 轴晶格常数随 Ba 掺杂量 x 的演化

Fig. 6. (a) Micro-region θ-2θ X-ray patterns of composition-spread $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin film; (b) Ba content x dependence of the c-axis lattice constants for a composition-spread $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin film.

对连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$/MgO 薄膜进行了 X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR) 和微区 XRD 测试. XRR 曲线拟合出的薄膜厚度约为 43 nm, 根据该样品重复了 110 个生长周期, 计算得到单周期生长厚度为 0.39 nm, 约为一个原胞层厚度. 微区 XRD 的光斑宽度为 0.4 mm. 在 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 组合薄膜上每间隔 0.4 mm 测试一条 θ-2θ 曲线, 结果如图 6(a) 所示. 随着 x 的减小, MgO(002) 衍射峰位置不变, 而 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (002) 衍射峰位向高角度移动. 在所有掺杂区域, $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 组合薄膜没有出现衍射峰劈裂的现象, 表明薄膜在所有掺杂处的面外晶格排布良好. 此外, XRD 数据中未观测到卫星峰, 表明该组合薄膜中不存在超晶格结构. 图 6(b) 展示了由 2θ 值计算出的 c 轴晶格常数随空间位置连续平滑地变化, 而 c 轴晶格常数的相对变化可对应 Ba 的相对掺杂量变化, 说明 Ba 掺杂量 x 随空间位置连续变化, 证明本文生长出了连续组分外延 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜, 组分从 $BaTiO_3$ 到 $SrTiO_3$ 连续变化, 初步具备了外延铁电组合薄膜生长能力.

计划将连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜制成叉指电容, 如图 7 所示, 手指方向平行于组分变化方向, 可认为不同组分之间在电极中以并联关系为主, 因此其介电可调性由不同组分的共同作用得到, 相比单组分 BST, 其温度稳定性可得到显著提升 (和垂直方向异质结构薄膜类似). 而且, 由于其组分在水平方向连续平滑的变化, 不存在不同组分间的界面. 因此, 水平连续组分 BST 薄膜有望在实现组分变化、降低温度依赖性的同时避免了垂直方向异质结带来的界面额外损耗问题. 此外, 组分的连续变化可能带来新奇的物理特性, Marksz 等 [41] 通过对 BST 组合薄膜的生长和关键物理参量的拟合, 已经指出了局域有序态 (或者极化微区) 的存在对薄膜介电性质的影响. 可以推测, 这种局域有序态如果实现了不同组分的跨越, 那么是否可能引起铁电畴的改变? 因此发展制备水平方向连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜或将给 BST 材料带来更加光明的前景.

不过, 目前生长的 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 组合薄膜厚度和结晶质量都还需要进一步提高. 接下来计划通过调节生长温度、衬底等条件, 结合微区 XRD 结构表征与能量色散 X 射线光谱 (EDX) 成分表征, 优化不同组分下的成相质量. 随后将对其介电性能进行变温测试, 以验证其可调率与品质因子随温度的变化.

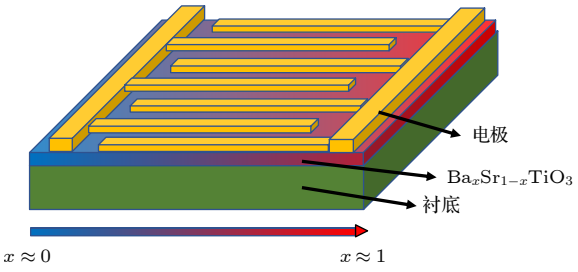

图 7 连续组分 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 薄膜叉指电容示意图

Fig. 7. Schematic diagram of composition-spread $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin film interdigital capacitor.

4 结 论

通过调控单组分铁电薄膜的生长氧压实现了其可调率和 Q 值的分别优化, 但发现单组分铁电薄膜的温度依赖性强, 且可调率与 Q 值难以同时提升. 针对温度依赖性问题, 生长了垂直组分异质结样品, 成功提升了其温度稳定性, 但由于界面问题难以以此方式生长出高 Q 值样品. 因此进一步发展水平方向连续组分薄膜制备技术成功制备了连续组分 BST 薄膜, 有望在提升温度稳定性的同时进一步优化薄膜 Q 值. 接下来将对其进行介电性能测试以验证我们的观点.

本工作受到了综合极端条件实验装置的支持.

参考文献

[1] Valasek J 1921 *Phys. Rev.* **17** 475
[2] Busch G 1987 *Ferroelectrics* **74** 267
[3] Fousek J 1994 *Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* PA, USA, Augest 7–10, 1994 pp1–5
[4] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and their Applications* (Amsterdam: Elsevier) pp1–36
[5] Mikami N 1997 *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices* (Boston, MA: Springer US) pp43–70
[6] Acosta M, Novak N, Rojas V, Patel S, Vaish R, Koruza J, Rossetti Jr G A, Rödel J 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041305
[7] Tagantsev A K, Sherman V O, Astafiev K F, Venkatesh J, Setter N 2003 *J. Electroceramics* **11** 5
[8] Lancaster M J, Powell J, Porch A 1998 *Supercond. Sci. and Technol.* **11** 1323
[9] Vendik O G, Hollmann E K, Kozyrev A B, Prudan A M 1999 *J. Supercond.* **12** 325
[10] Xi X X, Li H, Si W, Sirenko A A, Akimov I A, Fox J R, Clark A M, Hao J 2000 *J. Electroceram.* **4** 393
[11] Baik S, Setter N, Auciello O 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051501
[12] Korn D S, Wu H D 1999 *Integr. Ferroelectr.* **24** 215
[13] Setter N, Damjanovic D, Eng L, Fox G, Gevorgian S, Hong S, Kingon A, Kohlstedt H, Park N Y, Stephenson G B, Stolitchnov I, Taganstev A K, Taylor D V, Yamada T, Streiffer S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051606
[14] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin, Heidelberg: Springer) pp1–22
[15] Scheele P, Goelden F, Giere A, Mueller S, Jakoby R 2005 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest* Long Beach, CA, USA, June 17, 2005 pp603–606
[16] Deleniv A, Abadei S, Gevorgian S 2003 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest* (Vol. 2), Philadelphia, PA, USA, June 8–13, 2003 p1267
[17] Kuylenstierna D, Vorobiev A, Linner P, Gevorgian S 2006 *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* **16** 167
[18] Mahmud A, Kalkur T S, Jamil A, Cramer N 2006 *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* **16** 261
[19] Bao P, Jackson T J, Wang X, Lancaster M J 2008 *J. Phys. D Appl. Phys.* **41** 063001
[20] Cole M W, Ngo E, Hirsch S, Demaree J D, Zhong S, Alpay S P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034104
[21] Li F, Zhang S, Damjanovic D, Chen L-Q, Shrout T R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801504
[22] Setter N, Cross L E 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4356
[23] Jeong I K, Darling T W, Lee J K, Proffen T, Heffner R H, Park J S, Hong K S, Dmowski W, Egami T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147602
[24] Yao G, Wang X, Wu Y, Li L 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 614
[25] Wang S F, Li J H, Hsu Y F, Wu Y C, Lai Y C, Chen M H 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1793
[26] Vendik O G, Zubko S P 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5343
[27] Zhu X H, Meng Q D, Yong L P, He Y S, Cheng B L, Zheng D N 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2282
[28] Kim W J, Chang W, Qadri S B, Pond J M, Kirchoefer S W, Chrisey D B, Horwitz J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1185
[29] Jin K, Wu J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017403 (in Chinese) [金魁, 吴颉 2021 物理学报 **70** 017403]
[30] 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
[31] Chang W, Kirchoefer S W, Pond J M, Horwitz J S, Sengupta L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1528
[32] Boikov Y A, Claeson T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2052
[33] Wang H Z, Dong Y X, Zhu R J, Wang Z M, Guo X L, Zhang T, Yuan G L, Kimura H 2019 *Ceram. Int.* **45** 8300
[34] Kim W J, Wu H D, Chang W, Qadri S B, Pond J M, Kirchoefer S W, Chrisey D B, Horwitz J S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5448
[35] Ding Y P, Wu J S, Meng Z Y, Chan H L, Choy Z L 2002 *Mater. Chem. Phys.* **75** 220
[36] Schimizu T 1997 *Solid State Commun.* **102** 523
[37] Gevorgian S, Petrov P K, Ivanov Z, Wikborg E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1861
[38] Dong H T, Lu G P, Jin D P, Chen J G, Cheng J R 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 8414
[39] Zhu R J, Wang Z M, Cheng Z X, Guo X L, Zhang T, Cai Z L, Kimura H, Matsumoto T, Shibata N, Ikuhara Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 20284
[40] Cole M W, Ngo E, Hirsch S, Okatan M B, Alpay S P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 072906
[41] Marksz E J, Hagerstrom A M, Zhang X, Al Hasan N, Pearson J, Drisko J A, Booth J C, Long C J, Takeuchi I, Orloff N D 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 064061

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

Composition-spread epitaxial ferroelectric thin films for temperature-insensitive functional devices*

Xiong Pei-Yu[1)2)] Ni Zhuang[2)] Lin Ze-Feng[2)] Bai Xin-Bo[2)] Liu Tian-Xiang[2)]
Zhang Xiang-Yu[2)] Yuan Jie[2)] Wang Xu[2)†] Shi Jing[1)‡] Jin Kui[2)]

1) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan* 430072, *China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

(Received 7 February 2023; revised manuscript received 3 March 2023)

Abstract

$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) ferroelectric thin films are widely used in microwave tunable devices due to their high dielectric constants, strong electric field tunabilities and low microwave losses. However, because of the temperature dependence of dielectric constant in ferroelectric material, the high-tunability for conventional single component ferroelectric thin film can only be achieved in the vicinity of Curie Temperature (T_C) which leads the ferroelectric thin films to be difficult to operate in a wide temperature range. To obtain ferroelectric thin films for temperature stable functional devices, single composition $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ thin films, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films, and $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ heterostructure thin films are deposited by pulsed laser deposition (PLD). By comparing their dielectric properties in a wide temperature range, it is found that the temperature sensitivity of BST film can be effectively reduced by introducing a composition gradient along the epitaxial direction. However, the heterostructure engineering may bring extra troubles caused by interfaces, which may limit the quality factor Q. In this paper, we extend our combinatorial film deposition technique to ferroelectric materials, and we successfully fabricate in-plane composition-spread $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films, which are expected to broaden the phase transition temperature ranges of BST films while avoiding the problem of interface control.

Keywords: $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ films, tunable microwave devices, composition-spread films, temperature stability

PACS: 77.55.fe, 85.5.–n, 81.05.Zx, 07.89.+b **DOI:** 10.7498/aps.72.20230154

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0718700).

† Corresponding author. E-mail: risingsunwx@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jshi@whu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜

熊沛雨 倪壮 林泽丰 柏欣博 刘天想 张翔宇 袁洁 王旭 石兢 金魁

Composition-spread epitaxial ferroelectric thin films for temperature-insensitive functional devices

Xiong Pei-Yu Ni Zhuang Lin Ze-Feng Bai Xin-Bo Liu Tian-Xiang Zhang Xiang-Yu Yuan Jie Wang Xu Shi Jing Jin Kui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 097701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230154
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20230154
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$CaZrO_3$改性(Na, K)NbO_3基无铅陶瓷电学性能的温度稳定性

Temperature-stable electrical properties of $CaZrO_3$-modified (Na, K)NbO_3-based lead-free piezoceramics

物理学报. 2021, 70(19): 197701 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210440

BixBa1-xTiO3电子及能带结构的第一性原理研究

First principle study of electron and band structure of BixBa1-xTiO3

物理学报. 2018, 67(11): 117101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172644

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(21): 217708 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201365

宽温域跨室温磁斯格明子材料的发现及器件研究

Observation of new-type magnetic skymrions with extremerely high temperature stability and fabrication of skyrmion-based race-track memory device

物理学报. 2018, 67(13): 137509 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180419

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738

相场模拟应变调控$PbZr_{(1x)}Ti_xO_3$薄膜微观畴结构和宏观铁电性能

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in $PbZr_{(1x)}Ti_xO_3$ thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200310