

溶胶-凝胶法制备 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 异质薄膜 及其结构和介电性质研究*

贾建峰 黄凯 潘清涛 贺德衍†

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2004 年 10 月 10 日收到, 2005 年 3 月 18 日收到修改稿)

采用改进的溶胶-凝胶方法在单晶 $\text{Si}(100)$ 衬底上制备了介电性能优异的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 异质薄膜. 实验发现, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下、 O_2 气氛中晶化的 LaNiO_3 薄膜的电阻率最小. $C-V$ 与 $I-V$ 特性测量表明 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ 薄膜具有优异的介电性能, 在频率为 50 kHz 、零偏压下的相对介电常数 $\epsilon_r > 300$, 偏压为 6 V 时漏电流密度 $J_L < 1.2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$.

关键词: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 铁电薄膜, LaNiO_3 底电极, 溶胶-凝胶法

PACC: 7755, 7780, 8115

1. 引言

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST) 是 ABO_3 型复合钙钛矿结构铁电材料, 它集 BaTiO_3 的高介电常数和 SrTiO_3 的结构稳定性特点于一体, 具有高的介电常数、低的漏电流密度、高的击穿场强、优良的介电可调性和热释电性能. BST 不但可用来制备高密度、大容量的铁电动态随机存储器^[1], 而且可以制作微波器件^[2]和非制冷红外探测器^[3]. 调控 BST 组成中 Ba 与 Sr 的原子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^[4,5].

为了实现 BST 薄膜与传统集成电路的集成, 人们希望在单晶 Si 片上直接外延 BST 薄膜. 但 BST 的晶格常数 ($a = 0.394\text{--}0.398\text{ nm}$) 与 Si 的晶格常数 ($a = 0.357\text{ nm}$) 相差较大, 直接外延很困难. 为此, 通常在单晶 Si 片上预生长一层晶格常数与 BST 薄膜或单晶 Si 相近的材料, 如 SrTiO_3 ($a = 0.391\text{ nm}$), MgO ($a = 0.420\text{ nm}$) 和 ZrO_2 ($a = 0.516\text{ nm}$) 等作为缓冲层^[6]. 遗憾的是, 这些缓冲层材料通常都是绝缘体. 用铁电材料制作器件时, 电极不可或缺, 因此, 人们期望预生长的缓冲层是良导体, 这样同时就可以作为底电极. 金属 Pt 由于具有电阻率低、化学性

质稳定、高温热处理不易氧化等特点, 曾是铁电氧化物薄膜的底电极首选材料. 但由于 Pt 与 Si 衬底的附着力差, 通常要在 Pt 层与 Si 衬底间使用 Ti 作为过渡层. 而且, 以 Pt 为电极材料时, 存在铁电薄膜易老化和抗疲劳性差的缺点^[7]. LaNiO_3 是一种具有较高电导率的金属氧化物, 其化学稳定性和热稳定性较好, 晶格常数 ($a = 0.384\text{ nm}$) 与 BST 接近, 因此被认为是很有潜力的 BST 薄膜生长缓冲层和底电极材料^[8].

本文采用 LaNiO_3 作为 BST 薄膜的底电极和缓冲层, 用改进的溶胶-凝胶方法在单晶 $\text{Si}(100)$ 衬底上制备 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 异质薄膜. 研究了晶化温度对薄膜的晶化、微观形貌、介电和铁电性质的影响.

2. 实验

2.1. LaNiO_3 薄膜的制备

传统的溶胶-凝胶薄膜制备方法是金属醇盐、醋酸盐溶解于溶剂(水或有机溶剂)中, 并加入合适的添加剂, 在适当的温度和湿度条件下, 充分搅拌使之发生水解和缩聚反应制得溶胶. 然后, 采用涂覆工

* 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

艺把溶胶均匀涂覆于基底上,再经烘干、晶化工艺获得所需薄膜^[9]。然而,金属醇盐或醋酸盐常常难溶甚至不溶于水或有机溶剂,而且价格昂贵,因此,本文采用了一种改进的溶胶-凝胶方法,用 Ni 和 La 的硝酸盐为原料,乙醇为溶剂制备 LaNiO₃ 薄膜。

将 La(NO₃)₃·6H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 按 1:1 的摩尔比溶于分析纯的乙醇中,并加入少量表面活性剂聚乙二醇,充分搅拌,经水解形成溶胶,然后用乙醇将溶胶浓度稀释为 0.3 mol/L,过滤后备用。在无尘操作箱中,将经清洗、烘干的单晶 Si(100)片垂直浸入溶胶中,由提拉装置以 2 mm/s 的速率从溶液中拉出,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 使硝酸盐分解形成金属氧化物非晶薄膜。重复上述过程到所需薄膜厚度(约 50 nm)。最后,在 550—850 °C 下热处理 30 min 使薄膜晶化。

2.2. BST 薄膜的制备

首先将 Ba(OH)₂·8H₂O 和 SrCO₃ 按 7:3 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前驱液 A。再按 Ba:Ti = 7:10 的摩尔比将 Ti(OC₄H₉)₄ 溶于乙醇溶剂中,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前驱液 B。然后,在不断搅动下,将前驱液 A 缓缓滴入前驱液 B 中后,持续搅动 30 min 形成溶胶,用醋酸将溶胶浓度稀释为 0.25 mol/L,过滤后待用。将该溶胶滴在涂覆有 LaNiO₃ 的 Si 基片上,用涂胶机以 4000 r/min 的转速均膜 30 s 得到湿膜。在 150 °C 下烘烤 5 min 除去残余溶剂,在 350 °C 下保温 5 min 使其发生热分解,形成 BST 非晶薄膜。重复上述过程到所需薄膜厚度(约 550 nm)。最后,在 650—850 °C 下热处理 30 min 使 BST 薄膜晶化,得到 BST/LaNiO₃ 异质薄膜。

2.3. 样品测试

用 Philips X'Pert 型 x 射线衍射仪分别对经不同温度晶化的 LaNiO₃ 薄膜和 BST/LaNiO₃ 异质薄膜进行了物相分析。用 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜研究了样品的断面和表面微观形貌。用标准的四探针方法测量了 LaNiO₃ 薄膜在室温下的电阻率。用 ASEC-3 型电容测试仪测量了异质薄膜的 C-V 和 I-V 特性。

3. 结果与讨论

3.1. LaNiO₃ 薄膜的结构和导电性

图 1 为 LaNiO₃ 薄膜的 x 射线衍射(XRD)谱。可以看出,经过晶化处理后的样品为多晶态的钙钛矿结构(012)衍射峰相对较强。实验发现,在 600 °C 下薄膜已开始晶化。随着晶化温度的升高,衍射峰变强,峰宽变窄,说明样品结晶程度提高。经 750 °C 晶化的样品衍射峰最强,根据衍射峰的宽度估算得到相应的平均晶粒尺寸为 13 nm。但当温度达到 800 °C 时,衍射峰变弱,这是因为温度高于 750 °C 时 LaNiO₃ 开始分解,使薄膜的微结构发生了变化^[10]。

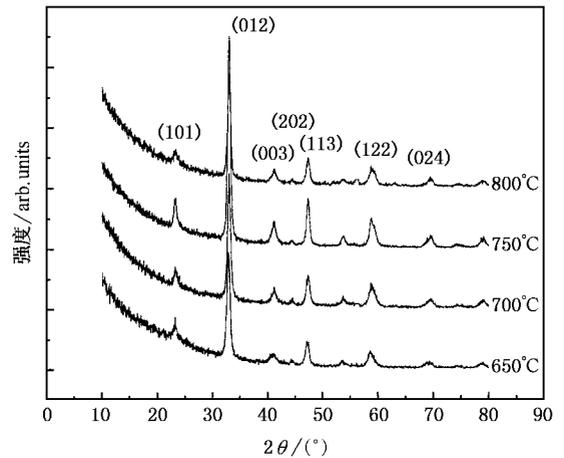


图 1 不同晶化温度下获得的 LaNiO₃ 薄膜的 XRD 谱

LaNiO₃ 薄膜电阻率的测量结果支持了图 1 所示的晶化过程。图 2 给出了 LaNiO₃ 薄膜室温电阻率随晶化温度的变化。可以看出,在 550—750 °C 之间,样品电阻率随晶化温度升高而缓慢降低,当温度为 750 °C 时,电阻率达到最低,为 $2.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。随着晶化温度的进一步升高,当超过 800 °C 后,样品电阻率迅速增大,850 °C 下晶化获得的样品电阻率达到了 $1.23 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。对照图 1 所示的 XRD 谱我们认为,晶化温度较低时,样品的结晶程度低,电阻率较大。随着温度的升高,样品的结晶程度提高,电阻率降低。经 750 °C 晶化的样品,结晶程度最好,因而电阻率也最低。当温度超过 800 °C 时,由于 LaNiO₃ 发生了分解,样品中缺陷增加,造成电阻率急剧增大。基于这些结果我们认为,750 °C 是 Si(100)衬底上溶胶-凝胶制备的 LaNiO₃ 薄膜的最佳晶化温度。

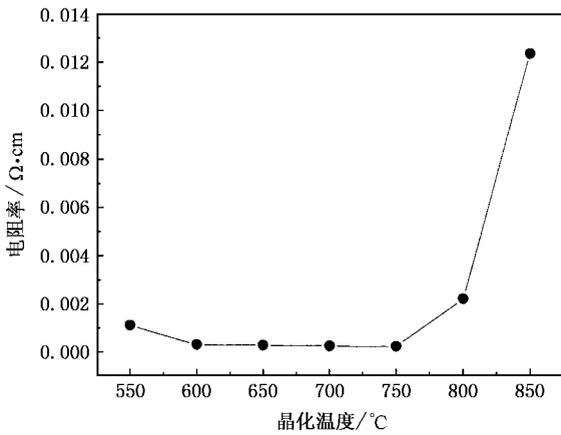


图2 LaNiO_3 薄膜的室温电阻率随晶化温度的变化

图3是在750 °C下晶化处理得到的 LaNiO_3 薄

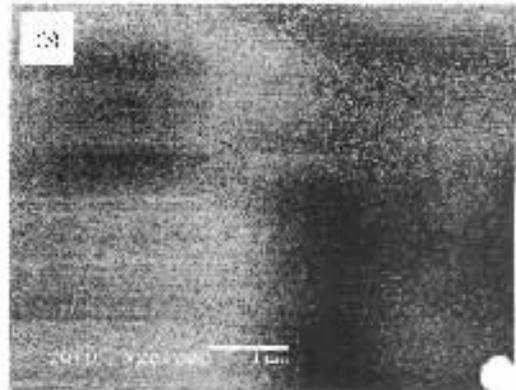
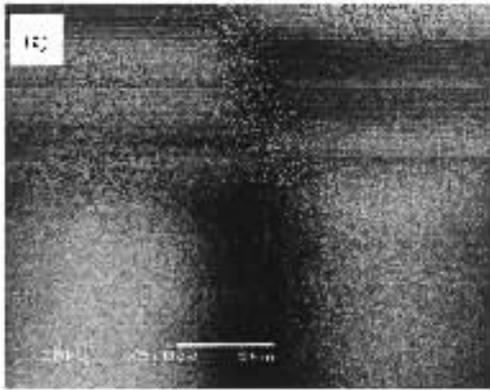


图3 在750 °C下晶化的 LaNiO_3 薄膜的SEM表面形貌 (a)和(b)是同一个样品在不同放大倍数下测得的

的平均晶粒尺寸为18 nm.

图5是 BST/LaNiO_3 异质薄膜的SEM表面(a)和

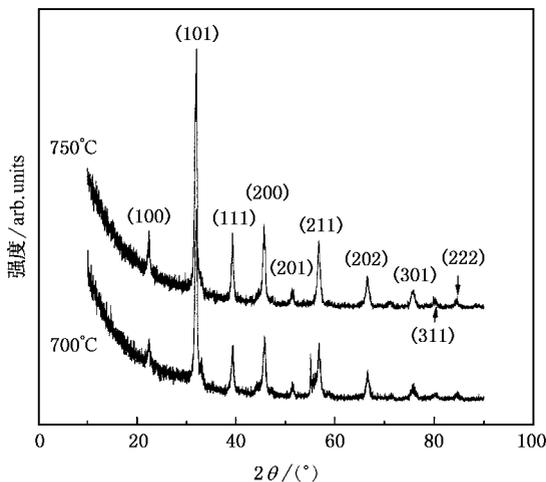


图4 在 LaNiO_3/Si 衬底上制备的BST薄膜的XRD谱

膜的电子扫描显微(SEM)表面形貌(a)和(b)分别对应着不同的放大倍数.可以看出,样品表面非常平整、致密,因此,有利于在其之上制备出高质量的BST薄膜,并得到比较理想的界面.

3.2. BST/LaNiO_3 异质薄膜的结构和介电性

图4是在 LaNiO_3/Si 上制备的BST薄膜的XRD谱.可以看出,晶化处理后的BST薄膜亦为多晶结构(101)晶面衍射峰相对较强.对在700 °C下晶化获得的BST薄膜,XRD谱中除了BST的衍射峰外,还混有其他杂相衍射峰,说明这时薄膜没有完全晶化为钙钛矿结构.当晶化温度达到750 °C时,杂相衍射峰已完全消失,BST的衍射峰更强,说明这时BST薄膜的晶化已相当完全.由衍射峰的宽度估算得到

断面(b)形貌.可以看出,样品非常致密,BST层厚度均匀,大约为550 nm.由于 LaNiO_3 层比较薄(大约为50 nm,由椭圆偏振仪测得),因此,从断面图(b)中无法分辨出 LaNiO_3 层.

为了测量 BST/LaNiO_3 异质结构的 $C-V$ 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,形成了双平行板电容器串联结构. $C-V$ 和 $I-V$ 特性的测量结果分别如图6和图7所示.可以看出, $C-V$ 曲线呈蝴蝶形状^[11],这是典型的铁电电容的 $C-V$ 特性. Ren等人^[12]指出, $C-V$ 曲线上电容峰值所对应的电场强度是铁电材料的矫顽电场 E_c . 据此,我们得到在750 °C下晶化的 BST/LaNiO_3 异质薄膜的矫顽场 E_c 为

$$E_c = U_m / (2d) = 3.0 / (2 \times 5.5 \times 10^{-5}) \\ = 2.73 \times 10^4 \text{ (V/cm)},$$

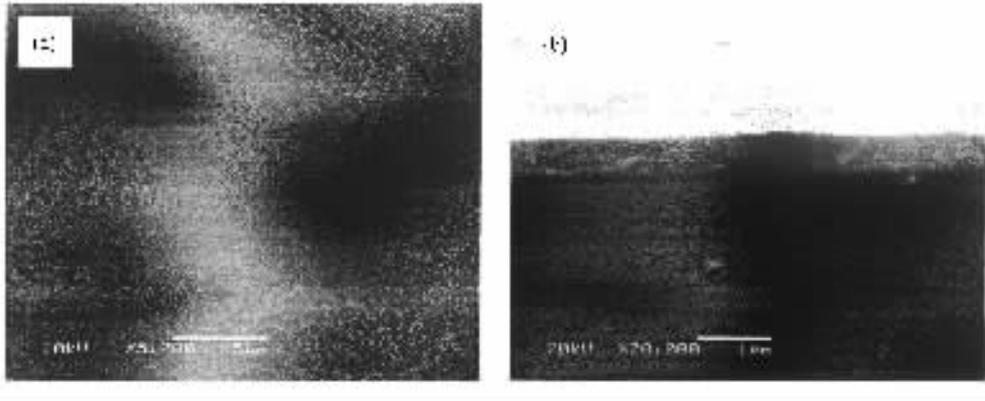


图 5 在 750 °C 下制备的 BST/LaNiO₃ 异质薄膜的 SEM 表面 (a) 和断面 (b) 像

其中 U_m 为电容极大值所对应的偏压值, d 为 BST 薄膜的厚度, 系数 2 来自于测试所采用的双平行板电容器串联结构. 从图 6 可以看出, 电容受样品的晶化温度影响很大, 电容值随晶化温度升高而增大, 当晶化温度达到 750 °C 时, 电容值达到最大. 在 50 kHz、零偏压时的电容约为 1350 pF, 相应的介电常数为 335. 这是因为相对高的晶化温度可以提高薄膜的晶化程度, 降低缺陷密度. 而当晶化温度达到或超过 800 °C 时, 电容减小, 这是由于 LaNiO₃ 电极层分解、异质薄膜微结构遭到破坏造成的.

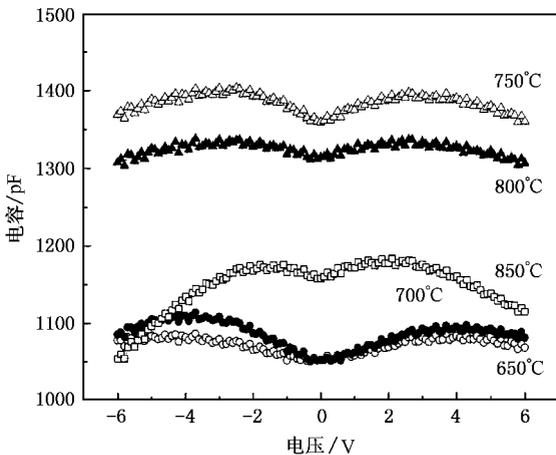


图 6 不同晶化温度下制备的 BST/LaNiO₃ 异质膜的 $C-V$ 特性, 测试频率为 50 kHz

从图 7 所示的 $I-V$ 特性曲线可以看出, 在正、反向偏压下, 曲线具有较完美的对称性, 漏电流与偏压之间呈现明显的非线性关系. 晶化温度对薄膜的漏电流影响很大, 随晶化温度的升高漏电流减小. 750 °C 晶化得到的样品漏电流最小, 当偏压为 6 V 时, 漏

电流密度小于 $1.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. 但是, 当晶化温度高于 800 °C 时, 漏电流增大.

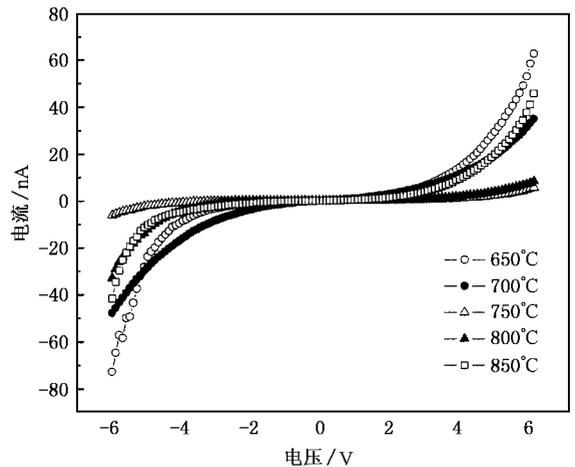


图 7 不同晶化温度下获得的 BST/LaNiO₃ 异质薄膜的 $I-V$ 特性

4. 结 论

采用改进的溶胶-凝胶方法在单晶 Si(100) 衬底上制备了介电特性优异的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 异质薄膜, 用 XRD 分析了晶化温度对各层材料结构相变的影响. LaNiO₃ 不但是单晶 Si 与 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 之间的过渡层, 而且是铁电电容的底电极. 室温下的电阻率测量发现, 在 750 °C 下、O₂ 气氛中处理 30 min 后 LaNiO₃ 的电阻率最小. $C-V$ 与 $I-V$ 特性测试表明, 这时的 BST(550 nm)/LaNiO₃(50 nm) 异质结构具有优异的介电特性. 在 50 kHz、零偏压下介电常数 $\epsilon_r > 300$, 偏压为 6 V 时, 漏电流密度 $J_L < 1.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

- [1] Chen J H , Lia C L and Urban K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1291
- [2] Li H , Zheng H and Salamanca-Riba L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4398
- [3] Sharma A , Ban Z-G and Alpay S P 2004 *J. Appl. Phys.* **92** 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] Ye Y , Ding A L , Tang X G *et al* 2002 *J. Inorganic Materials* **17** 125 (in Chinese) [叶 扬、丁爱丽、唐新桂等 2002 无机材料学报 **17** 125]
- [6] Jun S J , Kim Y S and Lee J C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2542
- [7] Yan F , Wang Y N , Helen L W *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4325
- [8] Cho C R , Payne D A and Cho S L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3013
- [9] Li A D , Ge C Z , Lü P *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1347
- [10] Li A D , Ge C Z , Lü P *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 161
- [11] Gong W , Li J F , Chu X C *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 590
- [12] Ren T L , Zhang L T , Liu L T *et al* 2000 *J. Phys. D* **33** L77

Structures and dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ hetero-structure films prepared by sol-gel technique^{*}

Jia Jian-Feng Huang Kai Pan Qing-Tao He De-Yan

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

(Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 18 March 2005)

Abstract

$(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$ hetero-structure films have been prepared on $\text{Si}(100)$ substrate by an improved sol-gel technique. The structures and dielectric properties for the films have been evaluated as a function of crystallization temperature. It was found that LaNiO_3 films show the lowest resistivity after annealing at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in flowing O_2 for 30 min. $C-V$ and $I-V$ measurements revealed that the $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ films have excellent dielectric properties. The dielectric constant of the $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ film annealed at $750\text{ }^\circ\text{C}$ is larger than 300 under the measuring conditions of 50 kHz , zero bias voltage and room temperature. The maximum leakage current density of the hetero-structure is about $1.2 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ under a bias voltage of 6 V.

Keywords : $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ thin film , LaNiO_3 bottom electrode , sol-gel technology

PACC : 7755 , 7780 , 8115

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