

高调谐 BST 薄膜制备及介电性能研究*

俞健 廖家轩[†] 金龙 魏雄邦 汪澎 尉旭波 徐自强

(电子科技大学电子科学技术研究院, 成都 610054)

(2010年8月19日收到; 2010年10月20日收到修改稿)

用改进的溶胶凝胶(sol-gel)法逐层制备钛酸锶钡($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, BST)薄膜, 研究中间热处理(preheating, PT)对薄膜结构及介电性能的影响. X射线衍射(XRD)表明, BST薄膜主要沿(110)方向生长, 对应立方钙钛矿结构, PT使晶化增强. X射线光电子能谱(XPS)表明, PT促使表面非钙钛矿结构向钙钛矿结构转变. 原子力显微镜(AFM)和介电性能测试表明, 随着PT频次的增加, 薄膜形貌改善, 表面粗糙度降低, 介电调谐率大幅度提高, 其中, 在20 V偏压下逐层PT的薄膜对应超过55%的调谐率. 对奇数层进行PT的薄膜对应适中的电容、较小的介电损耗及在20 V偏压下接近50%的调谐率, 显著提高了综合介电性能, 能很好满足微波调谐器件的要求. 同时, 就有关PT高调谐机理进行了讨论.

关键词: 中间热处理, 高调谐, 溶胶凝胶法, 钛酸锶钡

PACS: 77.55.-g

1. 引言

钛酸锶钡($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, BST)薄膜介电常数与电场的非线性关系使其成为微波调谐领域的新型理想候选材料. 但是, 要实现该薄膜在微波领域的应用, 要求BST薄膜具有适中的电容(或介电常数)、高的介电调谐率、低的介电损耗即高的调谐率与损耗的比值, 称为优值因子(figure of merit, FOM), 为此, 需克服BST铁电相时调谐率和损耗同时较高或顺电相时两者同时较低的局限性.

对此, 国内外进行了大量研究, 如成分掺杂^[1, 2]、结构优化^[3, 4]及工艺改进^[5-7]等, 旨在改善BST薄膜的微结构, 获得高FOM的BST薄膜. 但是, 提高一个性能往往以牺牲其他性能为代价, 则难以提高FOM.

sol-gel法廉价方便, 成为一种实用的制膜方法, 但该法制备的薄膜往往存在显著的应力, 严重影响薄膜的介电性能^[8, 9], 加上薄膜常含有机杂质, 介电性能很差. 常规sol-gel法制膜经过匀胶—干燥—热解—冷却—退火等过程, 薄膜中的大部分有机物杂

质只能在退火时除去, 易引起缩孔和裂纹, 使结构疏松, 应力较大, 难以满足应用需要. 因此, 我们在热解和冷却之间添加一个略低于晶化温度的预处理(PT)^[10], 及时尽量地除去杂质, 并形成仔晶层使后续涂覆薄膜“类外延”生长, 降低界面势垒、消除缺陷、释放应力和改善界面特征.

在溶胶中添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[11], 对旋涂湿膜进行交替PT^[10]来减小应力、增加薄膜弹性、减少薄膜裂纹和缩孔, 使形貌明显改善和钙钛矿结构含量提高, 从而提高介电性能. 基于前期基础^[10], 本文系统研究了不同PT工艺对BST薄膜结构及介电性能的影响, 制备结构较好和调谐率高的BST薄膜, 为移相等微波器件的应用打下基础.

2. 实验过程

根据 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 的化学计量比, 配制浓度为0.4M的溶胶. 分别称取一定量醋酸钡和醋酸锶溶于冰醋酸中, 恒温下搅拌形成Ba, Sr前驱液; 将适量钛酸丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与乙酰丙酮 $\text{CH}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2$ 恒温混合搅拌形成Ti前驱液. 将两前驱液、乙二醇

* 电子科技大学中青年学术带头人培养计划(批准号: Y02018023601053)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: ZYGX2009X018)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jxliao@uestc.edu.cn

甲醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及 0.7% 摩尔比的 PVP 充分混合, 控制 pH 值于 3—4, 70 °C 恒温搅拌 3 h 后用乙二醇甲醚定容, 得到稳定的橙黄色透明溶胶.

将 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 基片预热至 120 °C 提高活性, 冷却到室温后在其上均匀点滴溶胶, 用 CKF-411 型净化涂胶机先以 3000 r/min 匀胶 8 s, 再以 5000 r/min 匀胶 30 s 形成 BST 湿膜. 湿膜经 120 °C 干燥 10 min, 升温至 360 °C 热解 10 min, 除去薄膜中的水及部分有机物, 再根据设计选择适当的层数在 380—550 °C 范围进行 PT, 除去有机物并形成仔晶层, 冷却后重复以上工艺制备所需厚度的薄膜. 最后, 薄膜在空气中 650 °C 退火 1 h. 本文所制薄膜均为 6 层, 用高分辨扫描电镜观察薄膜横截面得膜厚约 1.2 μm.

薄膜以“基片/1/2/3/4/5/6/Au”表示, 其中, 数字表示层数, Au 表示上电极, 直径 0.1 mm, 电子束蒸发沉积, 约 100 nm 厚. 在制备薄膜过程中每层薄膜除了进行匀胶—干燥—热解—冷却外, 还选择如下方式进行 PT. PT-I: 不进行 PT; PT-II: 首层薄膜进行 PT; PT-III: 奇数层薄膜进行 PT; PT-IV: 每层薄膜进行 PT. 在制备 6 层薄膜的过程中, PT-III 薄膜首层薄膜经过 3 次 PT, 第 2, 3 层薄膜经过 2 次 PT, 第 4, 5 层薄膜经过了 1 次 PT. PT-IV 薄膜第 1—6 层薄膜分别经过 6—5—4—3—2—1 次 PT.

薄膜相结构用 Bede D1 型 XRD 衍射仪进行, Cu Kα 辐射源 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$), θ — 2θ 扫描模式; 表面形貌包括晶粒大小及粗糙度用 SPI4000 型 AFM 表征; 表面成分化学态用 XSAM800 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析; C-V 曲线及介电损耗用 HP4284A 型 LCR 仪在直流偏压 -20—20 V 及室温下测试.

3. 结果与讨论

3.1. 相结构

如图 1 所示, 衍射峰主要由 Pt 峰 (如“1, 2 和 3”所示) 及 BST 峰组成, 后者峰强较弱. 由 (110) 峰强度可知, BST 薄膜主要沿 (110) 向生长, 分别位于 31.97°, 31.82°, 31.91° 和 31.79°, 对应的晶格常数分别为 3.955 Å, 3.973 Å, 3.962 Å 和 3.977 Å, 和 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜标准立方钙钛矿结构 (110) 峰对应的 31.89° (3.965 Å) 接近, 其中 PT-III 对应的 BST 薄膜最接近, 由此表明四种 PT 工艺 BST 薄膜均属立方

钙钛矿结构. 同时, 随 PT 频次增加峰强呈增加趋势, 晶化增强, 可由图 2 所示的形貌印证.

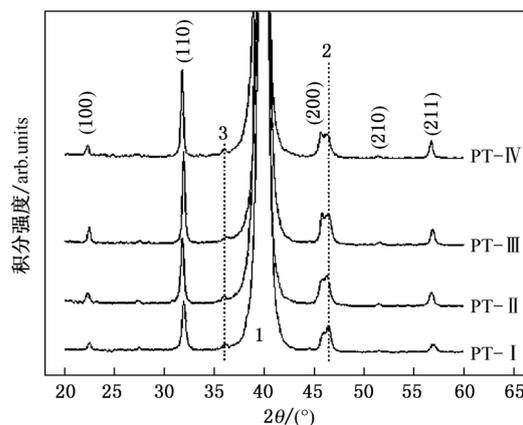


图 1 不同 PT 工艺 BST 薄膜的 XRD 结构 (其中“1, 2 和 3”分别对应 Pt(111) 峰、(200) 峰和 K_β 线)

3.2. 表面形貌

如图 2 所示, PT-I 薄膜晶粒不均匀, 高低不一, 团簇现象明显, 薄膜较粗糙; PT-II 和 PT-III 薄膜形貌有所改善, 大晶粒减少, 晶粒更加均匀, 虽有团簇现象, 但由于平均晶粒高度降低, 团簇晶粒和周围晶粒尺寸相差较小, 表面趋于光滑致密; PT-IV 的薄膜形貌明显改善, 晶粒圆润、一致性好, 晶界清晰, 表面平整, 结构致密. 用 SPIWIN 软件对 AFM 形貌分析可得表 1 所示的平均粗糙度及晶粒大小. PT-I 薄膜表面粗糙度较大, 近 10 nm; PT-II 和 PT-III 薄膜粗糙度降低到 8 nm 左右. PT-IV 薄膜粗糙度约 5 nm. 晶粒大小用“晶粒直径与晶粒高度之积”近似表示, 则随 PT 频次的增加, 晶粒大小呈减小趋势, 但 PT-III 晶粒最小.

表 1 不同 PT 工艺 BST 薄膜的粗糙度及晶粒尺寸

样品	表面粗糙度/nm	平均直径/nm	平均晶粒高度/nm
PT-I	9.990	134.1	52.10
PT-II	8.112	138.1	45.78
PT-III	8.014	139.8	40.24
PT-IV	4.947	211.0	29.87

sol-gel 法薄膜在沉积过程中会产生大量缺陷, 且缔合成缺陷簇^[12], 在退火时出现团簇现象, 因此, 薄膜需要一定的能量克服该缺陷造成的势垒以生长和迁移, 且不断释放应力^[13], PT 预热可提供克服该势垒的能量. PT-I 薄膜不经过 PT, 在退火时由于

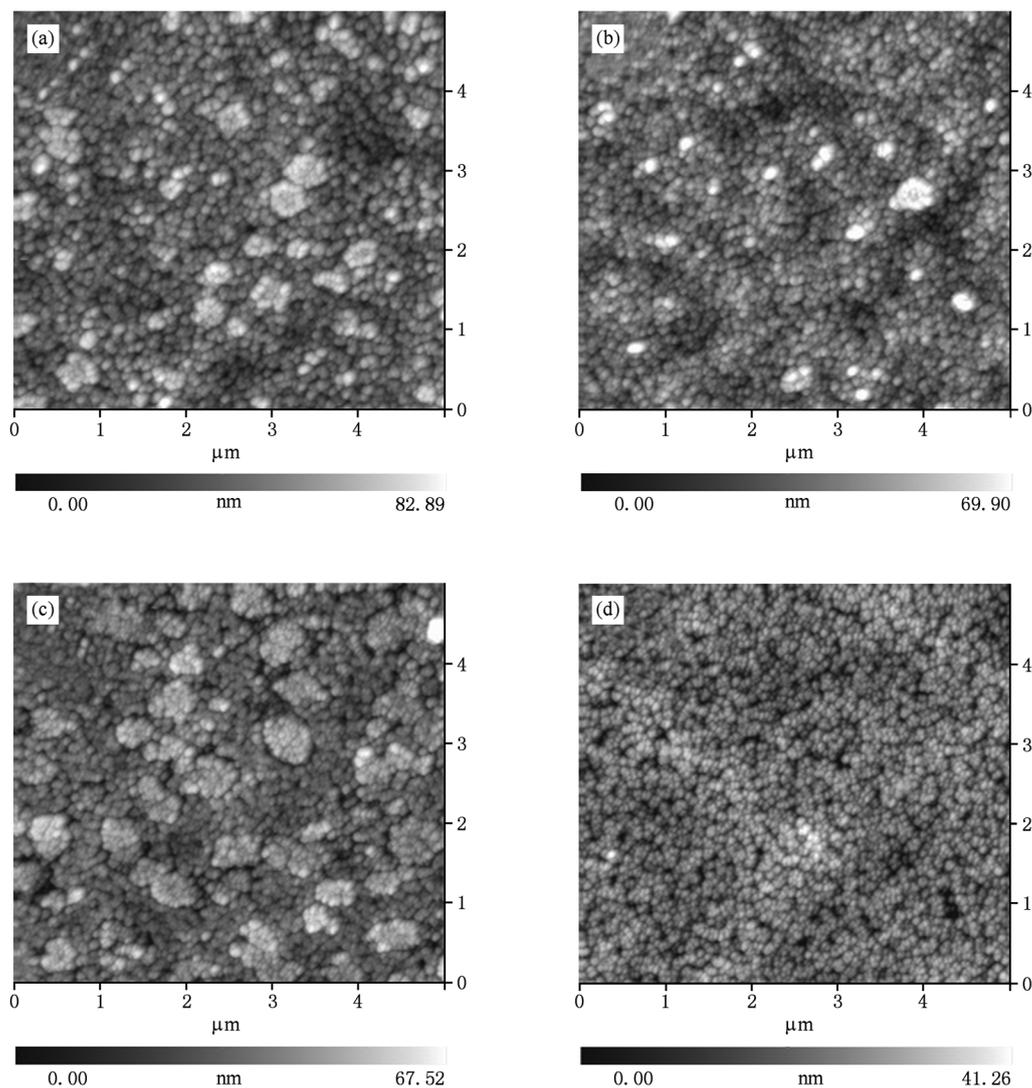


图2 不同PT工艺BST薄膜的AFM形貌 (a)PT-I;(b)PT-II;(c)PT-III;(d)PT-IV

有机物的逸出,留下大量的空位和孔隙,原子排布混乱,晶粒内原子所处的势垒较高,应力较大,晶粒不均匀,薄膜表面粗糙. PT-II薄膜,首层进行PT明显影响表面形貌,因为经PT后薄膜处于微晶状态,充当后续薄膜生长的仔晶层,也充当缓冲层^[14-17],减轻膜基和层间晶格失配,释放应力,并通过局部迁移和扩散消除缺陷,有效改善表面形貌. PT-III薄膜,PT频次增加,薄膜中的有机物等杂质进一步逸出,应力逐渐减小,同时薄膜间仔晶层数增多,在其上涂覆湿膜,凹凸的表面平整化,晶粒尺寸持续减小,形貌进一步改善. PT-IV薄膜,逐层PT,杂质及早多地排除,晶粒间的起伏和不均匀分布进一步减弱,表面趋于平整,膜层间的匹配更好,应力更小,自由能更低,形貌更好,粗糙度最小,进而改善上电极/薄膜界面.

3.3. 表面结构

由图3可知,每个Ba3d峰由Ba3d_{5/2}峰和Ba3d_{3/2}峰组成.每个Ba3d_{3/2}峰和Ba3d_{5/2}峰可分别拟合为对应钙钛矿结构的“1”峰和非钙钛矿结构的“2”峰^[5].两个“1”峰分别位于778.7 eV和793.9 eV,两个“2”峰分别位于779.8 eV和795.0 eV,各峰的半高宽均为2.04 eV.“1”峰和“2”峰对应的强度总和分别为67%和33%,即薄膜表面的Ba3d有67%的以钙钛矿结构存在,有33%的以非钙钛矿结构存在.这比PT-I和PT-II工艺对应的四层BST薄膜明显改善^[10].说明PT-III使BST薄膜表面的非钙钛矿结构进一步减少.由于非钙钛矿结构与表面薄膜致密度有关^[5, 10],可推知PT-IV薄膜相对最致密,

则对应更少的非钙钛矿结构.

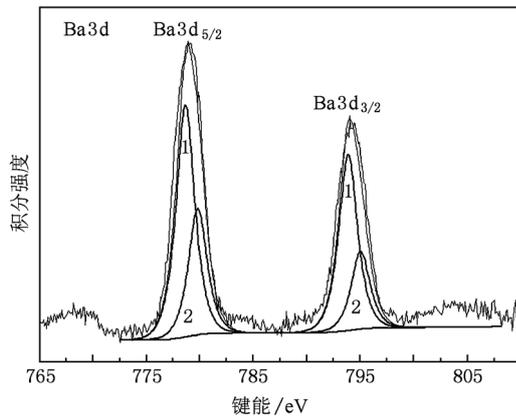


图3 PT-III工艺BST薄膜表面Ba元素的XPS化学态

3.4. 介电性能

如图4所示,随着PT频次的增加,电容趋于增加,与晶化改善、晶粒大小趋于均匀及粗糙度降低相对应.相比PT-I薄膜,PT-II薄膜电容值增加主要由于仔晶层改善膜基失配,但对第一层进行PT,应力难以充分释放,仍然较大;PT-IV薄膜电容值大幅度提高,主要由于对每层薄膜进行PT,晶格失配减小^[18, 19],应力逐步而充分释放,缺陷少,晶粒经过多次重结晶而均匀,铁电性好.经多次PT的仔晶层间的界面还可能具有类似于超晶格的结构,有助于电容增加^[9].

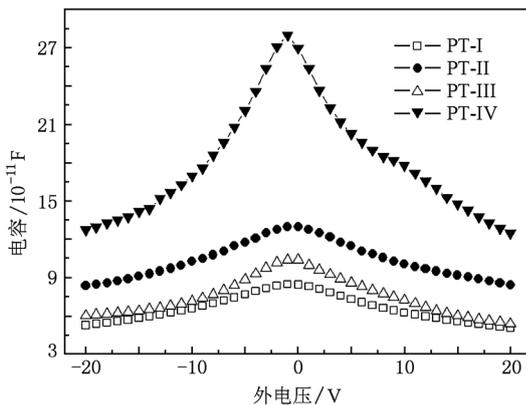


图4 不同PT工艺BST薄膜的C-V曲线

但是,PT-III薄膜电容值仅比PT-I薄膜的略高,这主要与PT-III薄膜对应的晶粒最小相关. PT-III薄膜比PT-II薄膜缺陷少,应力进一步释放,但又不像PT-IV那样充分释放,薄膜中残余的应力对极化起抑制作用^[20],导致铁电性减弱,使电容降低.另

外,PT-III薄膜第2和4层薄膜没有直接进行PT,薄膜里仍残留少许杂质,使整个薄膜含有非钙钛矿结构,也使电容减小.

调谐率反映电容随外电场或偏压的非线性特性,定义为 $Tun = (C_0 - C_V)/C_0$, 其中, Tun 为 Tunability 的缩写, C_0 为零偏压的电容, C_V 为某偏压下的电容. 对于调谐器件, Tun 越大其响应越快、调谐能力越好. 由图5可知,随PT频次的增加调谐率提高,和薄膜晶化持续增强、应力依次减弱有关,与图4电容变化相对应. 在20V偏压(约170 kV/cm)下,PT-III对应近50%的调谐率,PT-IV对应超过55%的调谐率,是常规工艺的1.5倍左右,表明PT频次的增加使电容随偏压的增加而加速减小.

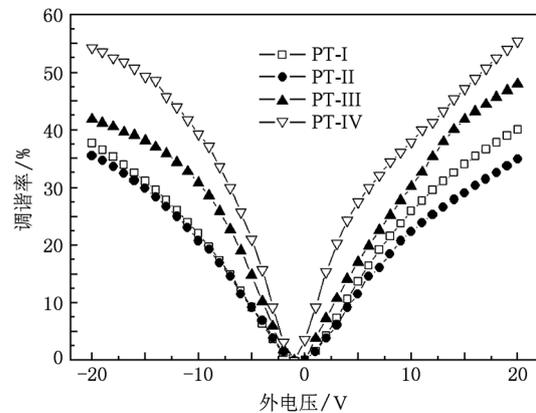
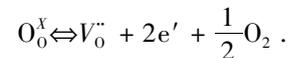


图5 不同PT工艺BST薄膜的调谐率

常规工艺BST薄膜在沉积过程中会产生氧空位,对薄膜性能造成不利影响^[20]. 未经PT,薄膜内部难以接触氧气,使氧空位不易消除;经PT后,薄膜内部与氧气能充分接触,频次越高,接触越充分,越有利于以下反应式逆向进行而消除氧空位,从而既消耗电子,又使势垒降低.



加之,PT能释放应力,消除缺陷,增强晶化,致密薄膜,使调谐率进一步提高. 相比于用金属有机溶液沉积BST梯度薄膜在444 kV/cm获得65.5%的调谐率^[7],引入缓冲层在80 kV/cm下获得38.1%的调谐率^[21],PT使在相同偏压下的调谐率更高或较低的偏压下的调谐率较高. 调谐率还与匀胶速度、薄膜厚度等有关^[10, 22].

BST薄膜的FOM是调谐率和介电损耗优化的结果,其值越大,综合介电性能越好,实际应用价值越高. 如图6所示,在0—15V偏压范围内,FOM随

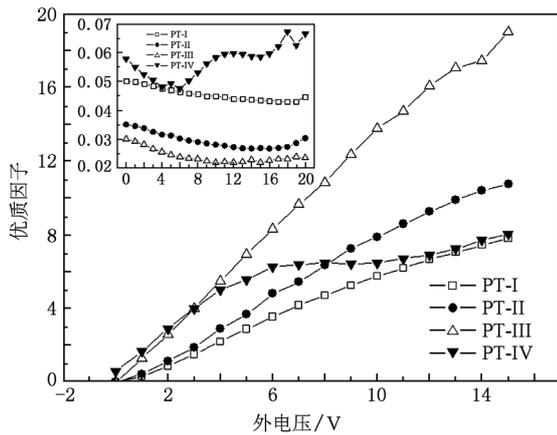


图6 不同PT工艺BST薄膜的优质因子,插图所示为0—20 V范围的介电损耗

随着偏压的升高而增大,其中,经PT的薄膜均对应较高的FOM值,以PT-III薄膜的FOM值最高,主要与PT-III薄膜对应最低的介电损耗有关,如图6中插图所示。

但是,PT-IV薄膜对应的FOM值略高于PT-I薄膜的,这可能与PT频次过高使热处理时间过长、膜基扩散加剧、晶粒尺寸较大而使导电沟道较短有关^[22],从而使介电损耗最高。同时,Pt电极中电子的注入会使 Ti^{4+} 易俘获电子形成 Ti^{3+} ,在电场作用下漂移,跳跃导电,使损耗升高。PT-III薄膜的第2层和4层因未直接进行PT而形成的致密微纳晶层能有效阻止或减弱载流子的漂移、跳跃或传导,减小漏

电流密度及损耗。

由FOM值可知,PT-III薄膜在电容较小的情况下获得较高的调谐率和较低的损耗,使综合性能最优。这正是移相等微波调谐器件实际应用所要求的^[23, 24]。

优化成分、完善PT工艺如优化温度、频次、时间等参数以及弄清详细机理还需要深入研究,以便既保持较高的调谐率,又降低损耗到0.01左右,进一步提高综合调谐性能。

4. 结 论

用改进的sol-gel法制备三种PT工艺的光滑致密和无裂纹的BST薄膜,随PT频次的增加薄膜形貌改善,表面粗糙度降低。BST薄膜主要沿(110)方向生长,为立方钙钛矿结构。PT促使晶化和表面非钙钛矿结构向钙钛矿结构转变。PT能使薄膜在较低的偏压下具有显著提高的调谐率,逐层PT薄膜在20V偏压下对应超过55%的调谐率,随PT频次的增加电容和调谐率均呈显著增加的趋势。奇数层薄膜进行PT能保持适中偏低的电容,减小介电损耗及使在20V下的调谐率接近50%,大幅度提高综合介电性能,满足移相等微波调谐器件的应用需要。PT显著提高BST薄膜的介电性能,与其能使薄膜类外延生长、减小层间应力、改善层间界面结构和薄膜形貌以及细化晶粒等密切相关。

[1] Liao J X, Pan X F, Wang H Q, Zhang J, Fu X J, Tian Z 2009 *Rare Metal Materials and Engineering* **38** 1987 (in Chinese) [廖家轩、潘笑风、王洪全、张佳、傅向军、田忠 2009 稀有金属材料与工程 **38** 1987]

[2] Khalfallaoui A, Velu G, Burgnies L, Carru J C 2010 *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* **57** 1029

[3] Yan X, Ren W, Shi P, Wu X Q, Chen X F, Yao X 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2129

[4] Wang J, Zhang T J, Xiang J H, Zhang B S 2008 *Mater. Chem. and Phys.* **108** 445

[5] Liao J X, Yang C R, Tian Z, Yang H G, Jin L 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2473

[6] Somnath C R, Sharma M C, Bhatnagar G L, Manchanda R, Balakrishnan V R, Samanta S B 2004 *Appl. Surf. Sci.* **236** 306

[7] Zhong S, Alpay S P, Cole M W, Ngo S, Hirsch S, Demaree J D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 092901

[8] Candy C L, Li H, Alpay S P, Salamanca L R, Roytburd A L, Ramesh R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1695

[9] Lee H Y, Liu H J, Liang Y C, Wu K F, Lee C H 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** G114

[10] Liao J X, Wei X B, Pan X F, Zhang J, Fu X J, Wang H Q 2009 *Journal of Inorganic Materials* **24** 962 (in Chinese) [廖家轩、魏雄邦、潘笑风、张佳、傅向军、王洪全 2009 无机材料学报 **24** 962]

[11] Liao J X, Wang H Q, Pan X F, Fu X J, Zhang J, Tian Z 2009 *Journal of Inorganic Materials* **24** 387 (in Chinese) [廖家轩、王洪全、潘笑风、傅向军、张佳、田忠 2009 无机材料学报 **24** 387]

[12] West A R 1984 *Solid State Chemistry and its Applications* (New York: John Wiley and Sons)

[13] Peng L S, Xi X X, Moeckly B H, Alpay S P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4592

- [14] Durand-Drouhin O, Lejeune M, Clin M, Ballutaud D Benlahsen 2001 *Solid State Communications* **118** 179
- [15] Zhang X H, Ma Bin, Zhang Z Z, Jin Q Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107504
- [16] Li S T, Cao J X, Fan G H, Zhang Y, Zheng S W, Su J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107206
- [17] Yin Y, Fu X H, Zhang L, Ye H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5013 (in Chinese) [尹伊、傅兴海、张磊、叶辉 2008 物理学报 **58** 5013]
- [18] Jun S J, Kim S Y, Lee J, Kim Y W 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2542
- [19] Cramer N, Ali M, Kalkur T S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 032903
- [20] Chang W, James S H, Adriaan C C, Jeffrey M P, Steven W K, Charles M G, Douglas B C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1033
- [21] Peng D W, Meng Z Y 2003 *Microelectronic Engineering* **66** 631
- [22] Lee S Y, Tseng T Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1797
- [23] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6336
- [24] Tomoaki Y, Vladimir O S, Andreas N, Muralt P, Alexander K T, Nava S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 032905

Preparation and dielectric properties of BST films with high tunability*

Yu Jian Liao Jia-Xuan[†] Jin Long Wei Xiong-Bang Wang Peng Wei Xu-Bo Xu Zi-Qiang

(Research Institute of Electronic Science and Technology of UESTC, Chengdu 610054, China)

(Received 19 August 2010; revised manuscript received 20 October 2010)

Abstract

Six-layer $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) films are prepared by an improved sol-gel method. The effects of various preheating methods on morphology and dielectric properties are studied. XRD results reveal that all BST films preferentially grow along the (110) direction and have cubic perovskite structures, and that preheating can obviously enhance crystallization. XPS results show that the preheating can also decrease surface non-perovskite structure and cause perovskite structure to increase markedly. AFM results display that as the preheating number increases, BST films show significant improvement on morphology with surface roughness reducing. The dielectric property measurement exhibits that tunability is remarkably increased with the increase of preheating number. BST film with all layers preheated shows that its tunability exceeds 55% at 20V bias voltage, while BST film with odd number layers preheated presents a moderate capacitance, lower dielectric loss, approximately 50% tunability at 20V bias voltage and significant increase in figure of merit (FOM) with the bias voltage. The excellent combination of dielectric properties can satisfy the application demand of microwave tunable devices. Also, the relevant mechanism of high tunability is discussed.

Keywords: preheating, high tunability, sol-gel, BST

PACS: 77.55.-g

* Project supported by the Program of Leaders of Disciplines in Science for Middle-aged and Young Scientist of University of Electronic Science and Technology of China (Grant No. Y02018023601053) and the Special Fund for Basic Scientific Research of Central College and University (Grant No. ZYGX2009X018).

[†] Corresponding author. E-mail: jxliao@uestc.edu.cn