

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 铁电薄膜的制备工艺 及电学性质研究

赵敏¹⁾ 张荣君²⁾ 顾豪爽³⁾ 徐纪平¹⁾

¹⁾ 同济大学应用物理系, 上海, 200092;

²⁾ 复旦大学光科学与工程系, 上海, 200433;

³⁾ 湖北大学压电陶瓷研究所, 湖北, 武汉, 430062)

摘要 采用溶胶-凝胶方法制备出纯立方钙钛矿相、介电性能和漏电流特性良好的(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 铁电薄膜。研究发现,随着烧结温度的升高,(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 薄膜纯度和结晶度增高,介电常数提高,漏电流密度降低。在750℃进行保温1h热处理的薄膜性能较好且稳定;在室温下测得薄膜介电常数为250,介电损耗为0.030,漏电流密度为 6.9×10^{-8} A/cm²。较高的介电常数、较低的漏电流密度可能源于良好的纯度和结晶度。进一步研究表明,薄膜导电遵从空间电荷限制电流机制。

关键词 溶胶-凝胶法, BST 薄膜, 介电性能, 漏电流密度。

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ THIN FILM'S PREPARATION AND IT'S ELECTRIC CHARACTERISTICS

ZHAO Min¹⁾ ZHANG Rong-Jun²⁾ GU Hao-Shuang³⁾ XU Ji-Ping¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

²⁾ Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

³⁾ Piezoelectric Ceramics Institute, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China)

Abstract (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ ferroelectric thin films with pure perovskite structure and good dielectric and insulating properties were prepared by Sol-Gel processing. It was found that the purity and crystallinity and dielectric constant of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ ferroelectric thin films increased and the leakage current density decreased with the increase of temperature. Films treated at 750℃ for 1h showed good and stable properties with a dielectric constant of 250 and a dielectric loss of 0.030 and a leakage current density of 6.9×10^{-8} A/cm². The high dielectric constant, low dielectric loss and leakage current density may originate from the good Purity and crystallinity of the films. The J-U characteristics of films indicated that the conduction of the films obeyed the mechanism of the space-charge-limited injection model.

Key words SOL-GEL, Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film, dielectric property, leakage current density.

引言

铁电薄膜材料具有优越的介电、压电、热释电、铁电性,已被广泛作为动态随机存储器(DRAM)、高介电常数电容器、声学器件、热释电探测器和铁电非易失存储器(FRAM)的应用研究。(Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ (即BST)是一种高介电常数的介电材料,它是BaTiO₃和SrTiO₃完全的固溶体。已知BaTiO₃的居里点为120℃,BaTiO₃的居里点为-250℃,BST的居里点主要取决于Ba/Sr。其中,(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃由于具有高介电常数、低居里温度点、室温下为顺电相、

不出现疲劳现象等特点,在动态随机存储器(DRAM)的应用方面受到极大关注。然而漏电流的存在使数据不能长期保存,直接影响存储器的性能,制约着铁电薄膜DRAM的商品化进程。众所周知,材料性能决定于其显微结构,而显微结构又强烈地受着工艺条件的影响^[1-3]。已有不同方法制备出BST薄膜,如化学汽相沉积法、溅射法、分子束外延法等。但传统工艺造成晶粒尺寸过度增长,从而导致材料性能下降,此外传统工艺也难以保证材料化学组分的均匀性。相比较而言,溶胶-凝胶法具有工艺简单、成本低廉、薄膜化学组分易于控制等优点。

并且,溶胶-凝胶法(SOL-GEL)制备 BST 铁电薄膜并对其漏电流特性进行研究还鲜有报道.

本文报道了用溶胶-凝胶法制备 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜,并研究了其制备工艺对薄膜成分、结构、介电特性和漏电流特性等的影响,以求找到较好的制备工艺,并对 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜的漏电流特性作了深入的研究.

1 | 实验

实验选取 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料,异丙醇、水为溶剂,冰醋酸为催化剂,制备出稳定透明黄色 BST 前驱体溶液. 将前驱体溶液在 Si 基片上以 2000r/min 甩胶成膜. 在 170 和 400℃ 下对 BST 薄膜预烧 1h,并分别在 500℃、600℃、700℃、750℃ 烧结^[4].

采用日本岛津公司 IR-440 型红外分光光度计对 BST 干凝胶及工艺过程中生成物进行红外光谱分析. 采用日本理学 D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪测定样品的晶体结构. 用 HP4192 测试薄膜的介电特性. 采用 ZC-36 型高阻计测试薄膜的漏电流特性. 测试样品的电极采用激光沉积法沉积的金属 Au.

2 实验结果及讨论

2.1 工艺条件对 BST 材料成分的影响

图 1 是干凝胶在不同温度下处理 1h 后的红外吸收光谱. 100℃ 处理的样品含 C—O、O—H、C=O、C—H 等有机基团振动峰以及 Ti—AC 键特征峰、Ti—O 键振动峰,说明此时样品中存在大量有机物,而 Ti—O、Ti—AC、Sr—AC 及 Ba—AC 存在于

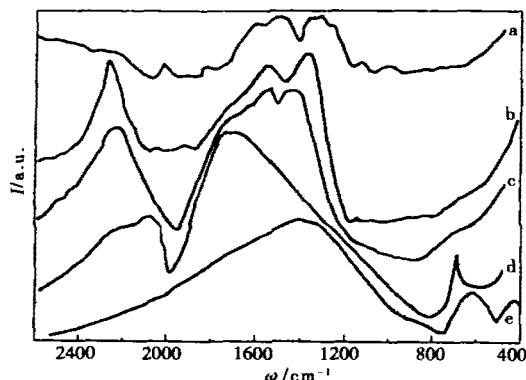


图 1 不同温度下保温 1h 后的凝胶红外图谱(a)100℃、(b)400℃、(c)600℃、(d)700℃、(e)950℃

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of gel annealed at various temperatures for 1h (a) 100℃ (b) 400℃ (c) 600℃ (d) 700℃ (e) 950℃

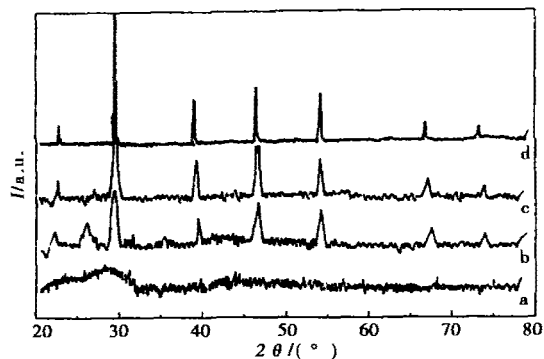


图 2 不同温度下保温 1h 后的 BST 薄膜 XRD 图(a) 500℃ (b)600℃ (c)700℃ (d)750℃

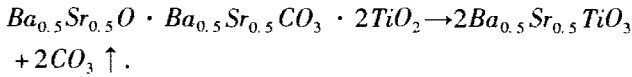
Fig. 2 XRD curves of BST thin films annealed at various temperature for 1h (a) 500℃ (b) 600℃ (c) 700℃ (d) 750℃

有机基团中. 400℃ 处理的样品中消失了有机基团,但仍残留微弱的 O—H 游离键及 C—O 键振动, Ti—O(位于 600cm^{-1}) 的振动峰增强,出现了 CO_3^{2-} 的峰(位于 1400cm^{-1}),说明此时样品中生成 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$. 600℃ 样品中 Ti—O、 CO_3^{2-} 峰增强, 400cm^{-1} 处出现了 Sr—O 及 Ba—O 峰. 700℃ 的样品 Sr—O、Ba—O、Ti—O 峰明显增强,但仍残存少量的 CO_3^{2-} 峰. 950℃ 的样品中只剩下 Sr—O、Ba—O、Ti—O 峰,说明此时已形成单一的 BST 钙钛矿结构.

因此,可以认为 BST 凝胶在热处理过程中有如下反应过程^[5]: (1) 室温 ~ 170℃ 时,样品中水分子及有机溶剂挥发,钛以 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 大分子网络结构形式存在,钡、锶以完整的 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的化学形式被吸附在钛氧醋酸盐凝胶中; (2) 170 ~ 600℃ 时,有机物受热分解,在 CO 或 CO_2 形式放出,样品中形成高度无序的结晶程度低的亚稳态中间相,其分子式可写为 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O} \cdot \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 形式; (3) 600 ~ 950℃ 时,碳酸盐逐渐消失,到 950℃ 形成单一的钙钛矿 BST 结构.

因此,可以认为 BST 凝胶在热处理过程中有如下反应过程: (1) 室温 ~ 170℃ 时,样品中水分子及有机溶剂挥发,钛以 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 大分子网络结构形式存在,钡、锶以完整的 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的化学形式被吸附在钛氧醋酸盐凝胶中; (2) 170 ~ 600℃ 时,有机物受热分解,以 CO 或 CO_2 形式放出,样品中形成高度无序的结晶程度低的亚稳态中间相,其分子式可写为 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O} \cdot \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 形式; (3) 600 ~ 950℃ 时,碳酸盐逐渐消失,到 950℃ 形成单一的钙钛矿 BST 结构.

以上研究表明, 烧结温度对 BST 粉体成分有较大影响. 950℃ 烧结 1h 能得到高纯度 BST 粉体. 其反应过程以下式表示:



2.2 工艺条件对 BST 薄膜结构的影响

实验结果表明, 烧结温度对 BST 薄膜结晶有较大影响. 图 2 为不同温度下保温 1h 后的 BST 薄膜 XRD 图, 由图可见, 500℃ 焙烧的样品, 只有少量较弱的 TiO_2 结晶相的衍射峰出现; 600℃ 时, 出现较弱的 BST 衍射峰, 但仍夹杂 TiO_2 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ 峰及大量非晶相; 经 700℃ 处理后形成钙钛矿结构的 BST, 但衍射峰较宽; 到 750℃ 时 (110) 主峰值增大, 峰形变窄变尖, 表明 BST 薄膜形成了完全的钙钛矿相, 而且晶粒细小^[6].

2.3 工艺条件对薄膜介电特性的影响

铁电薄膜 DRAM 不仅要求薄膜材料介电常数高, 而且要求其介电损耗足够低. 测量表明, 在室温下、测试频率为 1kHz 时、厚度为 170nm、750℃ 保温 1h 的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜介电常数为 250, 介电损耗为 0.030. 而且在较低的烧结温度下, 介电常数降低, 介电损耗增高. 这可能由于随着烧结温度增高, 薄膜结晶度和纯度增高, 因而介电性能提高^[4]. 另外, 作为 BaTiO_3 和 SrTiO_3 完全的固溶体, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (即 BST) 的居里点主要取决于 Ba/Sr, 而居里点的改变会影响到材料介电特性, 所以适当调整 Ba、Sr 比例可能会有进一步的收获^[7].

2.4 BST 薄膜漏电流特性

实验还发现, 制备工艺极大地影响着 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜材料的漏电流性能. 漏电流的存在使数据不能长期保存, 这直接影响铁电薄膜 DRAM

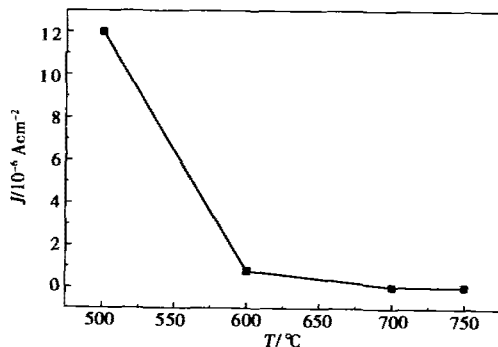


图3 室温下、外电压 1V 时, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜的漏电流密度 J 与烧结温度 T 的关系

Fig.3 Leakage current density of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films vs. annealing temperatures

商品化进程. 图 3 为 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜漏电流密度与烧结温度关系, 可以看到, 在室温下外加偏压为 1V 时, 750℃ 保温 1h 的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜漏电流密度达到 $6.9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. 薄膜漏电流密度随烧结温度的增加而降低. 当温度达到 750℃ 左右时, 薄膜漏电流密度趋于稳定. 这可能由于热处理温度未达到 750℃ 时, 薄膜未形成完全致密的钙钛矿结构, 因而漏电流较大; 当热处理温度达到 750℃ 时, 晶相进一步完善, 漏电流变小^[3].

漏电流可能源于电荷在铁电薄膜内部及界面的输运和分布情况. 铁电薄膜的膜电导主要来源于两部分, 一部分是离子电导, 另一部分是电子电导. 离子电导的载流子是荷电离子, 主要来源于制膜过程中引入的杂质离子和各种缺陷; 电子电导的载流子是电子, 其主要来源是热激发产生的带间跃迁电子、电极注入的电子等. 常温下, 本征载流子的浓度非常低, 它们对电导的贡献很小; 而杂质离子电导、注入电子电导、非本征缺陷载流子电导是影响膜电导的主要因素^[8-11].

图 4 为薄膜漏电流密度与外加偏压的关系. 图 5 为 $\text{Log}J \sim \text{Log}U$ 的关系. 可见正向漏电流密度随外加偏压增大, 反向偏压漏电流比较小; 而且薄膜电导遵从空间电荷限制电流模型. 这说明该 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜漏电流可能源于薄膜样品中存在各种缺陷俘获发射载流子而形成的^[5]. 因此, 改变衬底材料、增加烧结层数, 从而改善样品显微结构, 可能是降低 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜漏电流的有效方法.

3 结语

本文采用溶胶-凝胶方法制备出纯立方钙钛矿相、介电性能和漏电流特性良好的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$

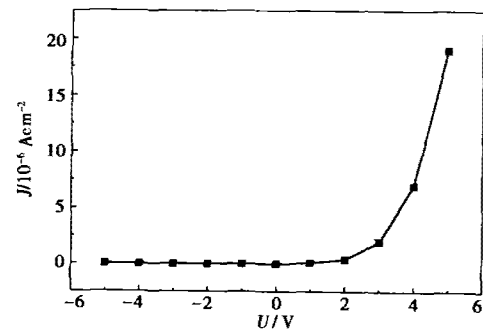
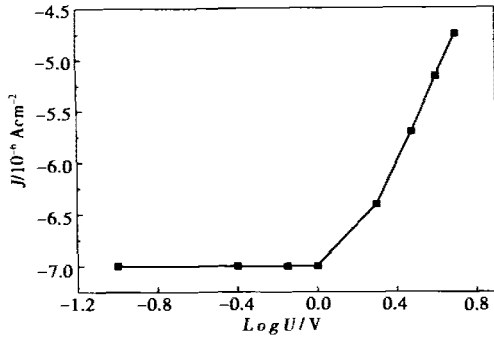


图4 室温下 750℃ 处理的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜漏电流密度 J 随外加偏压 U 变化关系

Fig.4 Leakage current density of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films vs. voltage

图5 $\text{Log}J \sim \text{Log}U$ Fig. 5 The trace of $\text{Log}J$ vs. $\text{Log}U$

薄膜. 研究发现, 烧结温度对 BST 薄膜的成分、结晶度及电学性能有很大影响. 随着烧结温度的升高, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜纯度和结晶度增高, 介电常数增高, 介电损耗降低, 漏电流降低. 在 750°C 下进行热处理的薄膜性能较好且稳定. 在室温下、测试频率在 1kHz 时、厚度为 170nm 、 750°C 保温 1h 的 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜介电常数为 250 , 介电损耗为 0.030 ; 室温下、外加直流电压为 1V 时, 该薄膜漏电流密度为 $6.9 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$. 进一步研究表明, 薄膜导电遵从空间电荷限制电流模型.

REFERENCES

- [1] Jun Sung Jin, Kim Yong Sung, Lee Jai Chan. Dielectric properties of strained $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ thin films epitaxially grown on Si with thin Ytria-Stabilized Zirconia buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**:2542
- [2] Ngo E, Joshi P C, Cole M W, et al. Electrophoretic deposition of pure and Mgo-modified $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thick films for tunable microwave devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 248
- [3] Hayashi Takashi, Tanaka Takashi. Preparation and dielectric properties of $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ multilayer thin films by Sol-Gel method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**: 5100
- [4] ZHAO Min, ZHANG Rong-Jun, GU Hao-Shuang. Preparation of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin film by SOL-GEL technique and its characteristics. *J. Infrared Millim. Waves* (赵敏, 张荣君, 顾豪爽. SOL-GEL 法制备 BST 铁电薄膜及性能研究. *红外毫米波学报*), 2001, **20**: 73
- [5] McNeal Mark P, Jang Sei-Joo, Newnham Robert E. Improvements in tenability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films by use of metalorganic chemical vapor deposited $(\text{Ba,Sr})\text{RuO}_3$ interfacial layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 1012
- [6] ZHANG You-Gang, ZHANG Yong-Xiang, XU Heng-Sheng. *Analyse of Electric Materials*. Beijing: National Defensive Industry Press (张有纲, 张永祥, 许恒生. *电子材料现代分析概论*. 北京: 国防工业出版社), 1993
- [7] ZHONG Wei-Lie. *Ferroelectric Physics*. Beijing: Science Press (钟维烈. *铁电体物理学*. 北京: 北京出版社), 1996
- [8] SHEN Xiao-Nong, WANG Hong. The mechanism and process of conduction in ferroelectric thin films. *Functional Materials*. (沈效农, 王弘. *铁电薄膜导电过程与机理*. *功能材料*), 1996, **27**: 295
- [9] Joshi P C, Kruparidhi S B. Structural and electrical characteristics of SrTiO_3 thin films for dynamic random access memory applications. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 7627
- [10] Hwang Cheol Seong, Lee Byoung Tack, Kang Chang Seok. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin film. *J. Appl. Phys.*, 1999, **84**: 287
- [11] Saha S, Kruparidhi S B. Large reduction of leakage current by graded-layer La doping in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 111