

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃/LaNiO₃ 异质薄膜的介电调谐特性

熊惠芳¹, 唐新桂¹, 蒋力立², 陈王丽华³

(1. 广东工业大学 物理与光电工程学院 广东 广州 510090; 2. 广东工业大学 实验中心, 广东 广州 510090;

3. 香港理工大学 应用物理系, 香港)

摘要: 用脉冲激光沉积工艺制备 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (简称 BST) 薄膜和 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/LaNiO₃ (简称 BST/LNO) 薄膜。在 650 °C 原位退火 10 min, 获得了(100)和(110)择优取向生长的 BST 和 BST/LNO 薄膜。薄膜晶粒呈柱状结构, BST 薄膜和 BST/LNO 异质结构薄膜的晶粒尺寸分别为 150~200 nm 和 50~80 nm。在室温和 1 MHz 条件下, BST 薄膜和 BST/LNO 异质结构薄膜的相对介电常数和介电调谐率分别达 811 和 58.9%、986 和 60.1%; 用 LNO 作底电极, 可增益介电常数和介电调谐率。

关键词: 脉冲激光沉积; 钛酸锶钡薄膜; 异质结构; 介电调谐率; 探测优值

中图分类号: TM 27 文献标识码: A

Dielectric Tunability of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃/LaNiO₃ Heterostructure Films

XIONG Hui fang¹, TANG Xin gui¹, JIANG Li li², CHAN H L W³

(1. School of Physics and Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;

2. The Center of Tester and Analyzer, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;

3. Dept. of Applied Physics and Materials Research Centre, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ (BST) thin film and (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃/LaNiO₃ (BST/LNO) heterostructure thin films were deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by a pulsed laser deposition process. Annealed at 650 °C for 10 min, the preferred (100)- and (110)-oriented columnar grained BST and BST/LNO thin films were obtained. The grain size of BST and BST/LNO thin films are about 150~200 nm and 50~80 nm, respectively. Respectively, the dielectric constants and dielectric tunabilities of BST and BST/LNO thin films were 811 and 58.9%, 986 and 60.1%, respectively. The BST films on LNO coated Pt/Ti/SiO₂/Si substrates had higher dielectric constant and tunability.

Key words: pulsed laser deposition; BST thin film; heterostructure; dielectric tunability; figure of merit

Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ (简称 BST) 薄膜广泛应用于动态随机存储器、热释电红外探测器、单片微波集成电路上的退耦电容、可调谐的微波滤波/相位移器和微波相阵列天线等^[1,2]。这些大都基于 BST 的高介电常数、低损耗因子、良好的热稳定性和好的高频特性等,吸引了国内外学者的研究兴趣^{3,4}。BST 薄膜作为介电调谐器件,希望其介电调谐量大,损耗小,从而保证器件的高调谐范围、高品质因子及高信号传输效率。因此,提高介电常数与调谐量,降低损耗成为调谐器件研究的主要目标。Ryen 等人^[6]为降低薄膜与衬底的晶格失配,先在衬底上沉积 YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 缓冲层,由脉冲激光沉积工艺得到 SrTiO₃ 薄膜调谐电容器。朱小红等人^[7]使用脉冲激光沉积工艺制备 Ba_{0.1}Sr_{0.9}TiO₃/YBCO 异质薄膜,在室温介电调谐率达 42%。除用 YBCO

作缓冲层或底电极外, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃、(Ba_{0.7}Sr_{0.3})RuO₃ 和 LaNiO₃ (简称 LNO) 等金属氧化物导电薄膜通常也可用作缓冲层或底电极^[8,11],其中以 LNO 应用最为广泛。LNO 的结构为立方相,晶格常数为 0.384 nm,接近 BST 的块材的晶格常数(0.395 nm)。Yoon 等人用金属有机物沉积(MOD)工艺,以 LaNiO₃ 做界面缓冲层,在不同取向的电极 Pt(200)和 Pt(111)上制备 BST 薄膜,获得了较高的介电调谐率^[11]。用 LNO 做底电极或过度层通常是(100)取向生长,这样薄膜也是(100)取向生长的,而我们采用脉冲激光沉积工艺得到了(110)取向生长的 BST 薄膜。本文采用脉冲激光沉积工艺制备 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 薄膜,并通过控制工艺条件,制备出高度(100)取向的 BST 薄膜和(110)取向的 BST/LNO 异质结构薄膜。研究了 BST 铁电薄膜

收稿日期: 2005 08 29

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(5001825)

作者简介: 熊惠芳(1966),女,湖北大悟人,讲师,硕士,从事功能薄膜材料的特性研究。

与 BST/LNO 异质结构薄膜的介电特性与介电调谐特性。

1 样品的制备与测量

在实验中, BST 和 LNO 陶瓷靶, 用传统的固相反应法分别在 1 400 °C 和 1 050 °C 烧结制备而成。BST 和 LNO 薄膜用脉冲激光沉积 (PLD) 制备, 德国生产的 KrF Eximer Laser, Lambda Physik Complex ($\lambda=248$ nm, 650 mJ, 25 ns), 靶与衬底间距为 50 mm。衬底 Pt/Ti/SiO₂/Si 温度保持在 650 °C, 腔体的本底真空为 0.267 Pa, 在气压为 26.7 Pa 的氧气气氛下工作。工作时, 选用能量 300 mJ/pulse, 每秒循环 10 次, 如此每分钟可沉积厚 20~25 nm 的薄膜。沉积 5~30 min, 薄膜厚度可达 200~800 nm。沉积完成后, 保持工作气压不变, 原位退火 10 min, 再自然冷却到室温^[12]。

BST 薄膜的晶化特征与结构用 Philips PW3710 X 射线衍射仪 (XRD) 测量, 薄膜的表面形貌用 Leica Stereoscan 440 扫描电镜 (SEM) 测量, 薄膜的厚度用 Tencor P 10 表面棱角仪测量。LNO 底电极厚为 200 nm, BST 薄膜厚为 800 nm。为了测量 Pt/BST/Pt 这种金属/绝缘材料/金属结构的介电特性, 薄膜表面的顶电极 (Au) 用直径 \varnothing 0.2 mm 的掩模板放在薄膜上, 再用 PLD 在 200 °C 与真空条件下沉积制备而成。衬底加热到 200 °C, 主要是使 Au 电极与薄膜结合牢固。图 1 为 BST 薄膜和 BST/LNO 异质结构薄膜的结构示意图, 形成 Au/BST/Pt 薄膜电容器和 Au/BST/LNO/Pt 异质结薄膜电容器结构。两种 BST 薄膜电容器的相对介电特性与介电调谐特性用 Agilent 4294A 阻抗分析仪在室温测量完成。所有样品 $C-V$ 特性测量在外加 0.5 V 交流信号条件下, 从 0 偏压至正偏压然后回到 0 偏压, 再从 0 偏压至负偏压再回到 0 偏压, 以便检测可能出现的电滞回线行为。

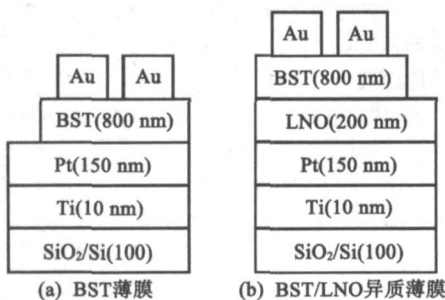


图 1 薄膜结构示意图

2 实验与讨论

图 2 为生长在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底的 BST 和 BST/LNO 薄膜的 XRD 结果, 样品在氧气气氛中

退火 10 min。对于 BST 薄膜来说, 出现 (100)、(110)、(111)、(200) 和 (211) 五个立方相结构的衍射峰, 其 (100) 的相对强度可以用 $\sum I_{(h00)} / \sum I_{(hkl)}$ 求出, 大小为 0.616。结果说明 BST 薄膜的晶粒是 (100) 择优取向生长的。对于 BST/LNO 薄膜, 五个衍射峰分别为 (100)、(110)、(111)、(200) 和 (211), 其 (110) 的相对强度可用 $I_{(110)} / \sum I_{(hkl)}$ 求出, 大小为 0.709, 结果说明 BST/LNO 薄膜的晶粒是 (110) 择优取向生长的。据已有文章的报道, (100) 或 (110) 取向生长的铁电薄膜, 基于最小的表面活化能条件^[13]。高度 (100) 取向生长的 BST 薄膜和高度 (110) 取向生长的 BST/LNO 异质结构薄膜, 基于自组织生长, 对应表面最小活化能条件。

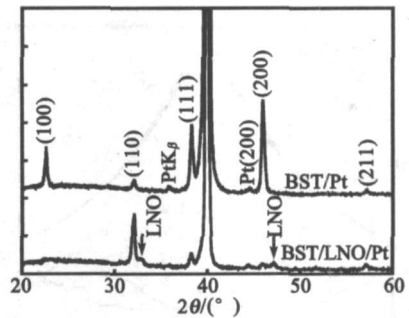


图 2 PLD 的 BST 和 BST/LNO 异质结构薄膜的 XRD 图

图 3 为 (100) 择优取向生长 BST 薄膜和 (110) 择优取向生长 BST/LNO 异质结构薄膜的表面 SEM 形貌。由图可见, BST 和 BST/LNO 薄膜显示致密和均匀的微结构, 表面晶粒由纳米晶团簇组成, 呈柱状晶粒结构。BST 的平均晶粒尺寸分布范围在 150~200 nm; BST/LNO 薄膜的平均晶粒尺寸为 50~80 nm。图中显示 BST 和 BST/LNO 薄膜是平滑和致密的。

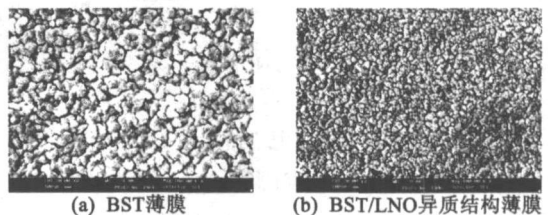


图 3 薄膜的表面形貌图

室温下, 测量了介电常数 (ϵ_r) 与损耗 ($\tan \delta$) 随电场的变化以便评估 BST 和 BST/LNO 薄膜的介电调谐率。在 1 MHz 测量时, 加入 0.5 V 的交流信号。在 0 电场与 1 MHz 条件下, 纯 BST 薄膜的 ϵ_r 与 $\tan \delta$ 分别为 811 和 0.014, BST/LNO 异质结构薄膜的分别为 986 和 0.018。BST 薄膜作为多电压调谐器的能力依赖于 ϵ_r 随外加电场的变化情况。图 4 为生长在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 衬底上和 LNO/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 衬底上的 BST 薄膜在 1 MHz

条件下的 ϵ_r 随电场变化的关系的 ϵ_r - E 曲线。由图可知, BST 薄膜的介电调谐率随电场的变化曲线出现电滞回线行为, 说明在室温下 BST 薄膜具有微弱的铁电性。而 BST 陶瓷在室温为顺电相, 没有铁电性, 这样 BST 薄膜的微弱的铁电性来自于薄膜内部的应力。同时, BST/LNO 异质结构薄膜介电调谐率随电场的变化曲线没有出现电滞回线行为, 说明这种异质结构消除了薄膜内部的部分应力。

介电调谐率 (T) 和优值因子 (FOM) 定义为^[2]

$$T = \frac{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(E)]}{\epsilon_r(0)} \times 100\% \quad (1)$$

$$FOM = T / \tan \delta \quad (2)$$

式中 $\epsilon_r(0)$ 和 $\epsilon_r(E)$ 分别为 0 电场和电场 E 时的介电常数; $\tan \delta$ 为介电损耗因子。

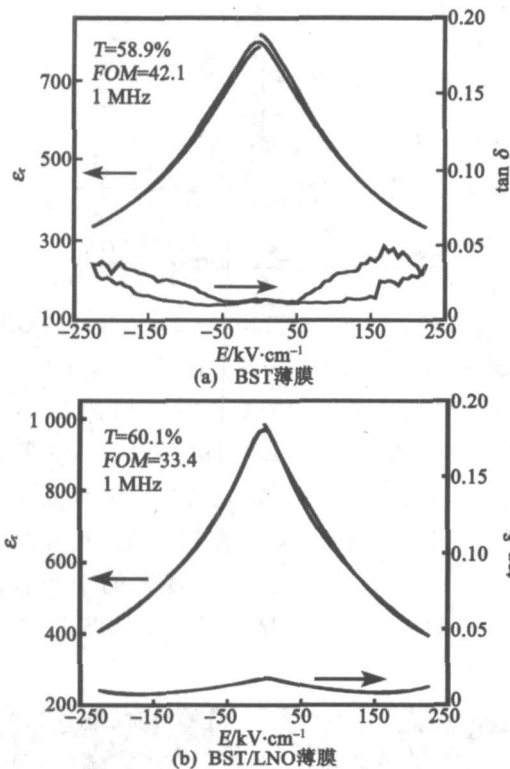


图4 室温下薄膜的 ϵ_r 与 $\tan \delta$ 随电场变化关系

对 BST 薄膜来说, 电场由 0 变到 225 kV/cm 时, 其介电调谐率和优值因子达 58.9% 和 42.1; 对 BST/LNO 薄膜来说, 电场由 0 变到 225 kV/cm 时, 其介电调谐率和优值因子分别为 60.1% 和 33.4。YOON K H 等用 MOD 工艺制备的生长在 Pt(111) 和 Pt(200) 底电极上 BST 薄膜的 T 在 400 kV/cm 时分别为 51% 和 60%^[11], 朱小红等用 PLD 制备的外延生长的单晶 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ /(001) $LaAlO_3$ 薄膜的 T 为 60%^[7]; 丁文等人用溶胶凝胶法制备的 BST 薄膜的介电调谐率在 225 kV/cm 时为 39%^[14]。我们制备的 BST 薄膜和 BST/LNO 异质结构薄膜在低电场情况下, 均具有高介电调谐率(~

60%) , 而 T 是电场的函数^[15], 增加电场强度, 还可进一步提高介电调谐率。

3 结束语

在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 和 LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上, 用 PLD 工艺制备出了(100) 择优取向生长的 BST 薄膜和(110) 择优取向生长的 BST/LNO 异质结构薄膜。BST 薄膜的平均晶粒尺寸为 150~200 nm, 而 BST/LNO 异质结构薄膜的平均晶粒尺寸为 50~80 nm, 均为柱状晶粒结构。在外加电场 304 kV/cm 时, BST 薄膜和 BST/LNO 异质结构薄膜的相对介电常数和介电调谐率分别高达 811 和 58.9%、986 和 60.1%。用 LNO 作底电极, 可增益介电常数与介电调谐率。

参考文献:

- [1] TAGANTSEV A K, SHERMAN VO, ASTAFIEV K F, et al. Ferroelectric materials for microwave tunable applications [J]. J Electroceramics, 2003, 11(1): 5-66.
- [2] DIMOS D, MUELLER C H. Perovskite thin films for high frequency capacitor applications [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 397-419.
- [3] TOMBAK A, MARIA J P, ZHANG Jin, et al. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications [J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2002, 12(1): 3-5.
- [4] TIAN H Y, LUO W G, PU X H, et al. Synthesis and dielectric characteristic of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films based strontium barium alkoxides derivatives [J]. Mater Chem Phys, 2001, 69(1-3): 166-171.
- [5] 叶扬, 丁爱丽, 唐新桂, 等. Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 薄膜的制备、结构及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 125-130.
- [6] RYEN L, WANG X, PETROV P, et al. Reduction of density of subgrain boundaries and misfit dislocations in epitaxial (001) SrTiO₃ thin films; effect on dielectric tenability [J]. J Appl Phys, 1999, 85(8): 3-976-3-983.
- [7] 朱小红, 彭炜, 胡文斐, 等. Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜和 Ba_{0.1}Sr_{0.9}TiO₃/YBa₂Cu₃O_{7-δ} 异质薄膜的制备及其介电性能研究 [J]. 功能材料, 2003, 34(2): 179-183.
- [8] WU W B, WONG K H, CHOY C L. Interface oxygen loss controlled voltage offsets in epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film capacitors with La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ electrodes [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(21): 5-013-5-015.
- [9] JEON Y A, CHOI E S, SEO T S, et al. Improvements in tunability of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films by use of metalorganic chemical vapor deposited (Ba,Sr)RuO₃ interfacial layers [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(7): 1-012-1-014.

(下转第 86 页)

他取向。

c. 衬底温度为 350 °C 时制得的薄膜综合性能最佳, 单一的 c 轴取向, 薄膜内部应力较小, 相对于衬底温度为室温制得的薄膜的内部应力低了约 1 个数量级。表明沉积薄膜时对衬底加热有助于改善薄膜的结构性能。同时, 由研究得到的最佳工艺参数在 DLC/Si 衬底上制备了 ZnO 薄膜, 试制了 SAW 器件并测试了频率响应特性。

参考文献:

- [1] LOOK D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Mat Sci Eng B*, 2001, 80 (1 3): 383 387.
- [2] NANTO H, MORITA T, HABARA H. Doping effect of SnO₂ on gas sensing characteristics of sputtered ZnO thin film chemical sensor [J]. *Sensor Actuat B: Chem*, 1996 36 (1 3): 384 387.
- [3] BAES H, LEE S Y, JIN B J, et al. Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 169 170: 525 528.
- [4] KUMAR N D, KAMALASANAN M N, CHANDRA S. Metalorganic chemical vapor deposition technique for growing c axis oriented ZnO thin films in atmospheric pressure air [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65 (11): 1 373 1 375.
- [5] JONES A C, RUSHWORTH S A, AULD J. Recent developments in metalorganic precursors for metalorganic chemical vapour deposition [J]. *J Cryst Growth*, 1995, 146 (1 4): 503 510.
- [6] OKTIK S, RUSSELL G J, BRINKMAN A W. Properties of ZnO layers deposited by 'photo assisted' spray pyrolysis [J]. *J Cryst Growth*, 1996, 159 (1 4): 195 199.
- [7] AYOUCI R, MARTIN F, LEINEN D, et al. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon [J]. *J Cryst Growth*, 2003, 247 (3 4): 497 504.
- [8] FIDDES A J C, DUROSE K, BRINKMAN A W, et al. Preparation of ZnO films by spray pyrolysis [J]. *J Cryst Growth*, 1996, 159 (1 4): 210 213.
- [9] MUSAT V, TEIXEIRA B, FORTUNATO E, et al. Al doped ZnO thin films by Sol Gel method [J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 180 181: 659 662.
- [10] KIM H W, KIM N H. Influence of the substrate on the structural properties of sputter deposited ZnO films [J]. *Phys Stat Sol (A)*, 2004, 201 (2): 235 238.
- [11] AEUGLE T, BIALAS H, HENEKA K, et al. Large area piezoelectric ZnO film transducers produced by r. f. diode sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1991, 201 (2): 293 304.
- [12] 贺洪波, 范正修. c 轴择优取向 ZnO 薄膜的溅射工艺与结构研究 [J]. *功能材料(增刊)*, 2000, S1: 77 78.
- [13] 章天金, 顾豪爽. 应用射频磁控溅射方法制备声表面波器件用 ZnO 薄膜 [J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2002, 24 (3): 232 234.
- [14] 倪星元. 平面磁控溅射氧化锌(ZnO) 薄膜的几个问题 [J]. *硅酸盐通报*, 1996, 5: 15 17.
- [15] 吕建国, 陈汉鸿, 叶志镇. ZnO 薄膜的研究与开发应用发展 [J]. *压电与声光*, 2002, 24 (6): 463 467.
- [16] KLUG H P, ALEXANDER L E. 盛世雄译. X 射线衍射技术(多晶体和非晶质材料)(第二版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
- [17] PUCHERT M K, TIMBRELL P Y, LAMB R N. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1996, 14 (4): 2 220 2 230.
- [18] CHEN J J, GAO Y, ZENG F, et al. Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films [J]. *Appl Surf Sci*, 2004, 223 (4): 318 329.
- (上接第 82 页)
- [10] TANG X G, CHAN H L W, DING A L. Electrical properties of (Pb_{0.76}Ca_{0.24}) TiO₃ thin films on LaNiO₃ coated Si and fused quartz substrates prepared by a Sol Gel process [J]. *Appl Surf Sci*, 2003, 207 (1 4): 63 68.
- [11] YOON K H, SOHN J H, LEE B D, et al. Effect of LaNiO₃ interlayer on dielectric properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5}) TiO₃ thin films deposited on differently oriented Pt electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81 (26): 5 012 5 014.
- [12] TANG X G, WANG J, CHAN H L W. Dielectric properties of columnar grained (Ba_{0.75}Sr_{0.25}) (Zr_{0.25}Ti_{0.75}) O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 276 (3 4): 453 457.
- [13] TANG X G, CHAN H L W, DING A L. Electrical properties of compositionally graded lead calcium titanate thin films [J]. *Solid State Commun*, 2003, 127 (9 10): 625 628.
- [14] 丁文, 丁永平, 孟中岩. Sol Gel 制备 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 系铁电薄膜的介电、调谐性能 [J]. *功能材料*, 2001, 32 (4): 388 390.
- [15] TANG X G, CHEW H K, CHAN H L W. Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y}) O₃ relaxor ferroelectric ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (17): 5 177 5 183.