

Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 薄膜的溶胶-凝胶法制备及表征

李艳红, 周科朝, 庄后荣, 张 妍, 张 斗

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在 Si 和 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备钙钛矿结构的 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(BST)薄膜。对其先驱体干凝胶进行热重与差热(TG-DSC)分析, 以此确定薄膜的热处理工艺。分别采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 B1500A 半导体器件分析仪对薄膜性能进行表征。结果表明: 800 °C 下在氧气气氛中退火 15 min 可以得到结晶度良好、致密度较高的纯钙钛矿相 BST 薄膜, 其对应的晶粒尺寸和均方根粗糙度分别为 30~40 nm 和 5.80 nm。薄膜厚度为 160~378 nm 时, BST 薄膜的介电常数和介质损耗随薄膜厚度的增加而增大。厚度为 300 nm 的 BST 薄膜的介电常数由于尺寸效应随温度升高单调降低, 且居里温度在室温以下。

关键词: Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(BST)薄膜; 溶胶-凝胶法; 介电性质

中图分类号: TN304

文献标志码: A

Preparation and characterization of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin film by sol-gel method

LI Yan-hong, ZHOU Ke-chao, ZHUANG Hou-rong, ZHANG Yan, ZHANG Dou

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (BST) ferroelectric thin films with perovskite structure were prepared on Si and Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by sol-gel method. The heat-treatment technology (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and B1500A semiconductor device analyzer were employed to analyze the phase structure, microstructure and dielectric property of the BST thin films. The results show that BST thin films with good crystallinity and high density are obtained after annealing at 800 °C for 15 min under oxygen atmosphere, their average grain size and root mean square roughness (RMS) are 30~40 nm and 5.80 nm, respectively. The dielectric constant and dielectric loss increase with the increase of the thickness of the BST thin films ranging from 160 nm to 378 nm. The dielectric constant of the BST thin film with the thickness of 300 nm decreases with the increase of temperature because of size effect, the Curie temperature is below the room temperature.

Key words: Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ (BST) thin films; sol-gel method; dielectric property

近年来, 随着微电子器件的发展, 铁电薄膜的研究和发展获得了广泛的关注^[1-5]。在铁电薄膜材料体系中, 钙钛矿结构钛酸锶钡 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 体系具有高频下介电常数高、直流漏电流低、介质损耗低和高温下较稳定^[6-7]等优势, 可以被集成到半导体技术中, 适用

于动态随机处理器(DRAM)^[8]、薄膜电容器^[9]、铁电微测辐射热计, 因此, 在微电子器件方面具有较大的应用前景^[6-9]。目前, 雷达和无线通信系统用铁电器件和设备向尺寸小型化、半导体的操作功率更低化发展, 因此, 进行 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜的研究就显得极为重要。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072235); 湖南省自然科学基金杰出青年资助项目(11JJ1008); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20110162110044)

收稿日期: 2013-04-24; **修订日期:** 2013-10-15

通信作者: 张 斗, 教授, 博士; 电话: 0731-88877196; E-mail: dzhang@csu.edu.cn

国内外已广泛开展对 BST 薄膜的制备和性能研究, WU 等^[10]对 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜的制备进行研究, 发现晶粒尺寸和均方根粗糙度分别为 80 nm 和 7.59 nm 的 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜在 10 kHz 时介电常数和介质损耗分别为 435 和 0.069。GUO 等^[11]报道采用溶胶-凝胶法在 Pt/LaNiO₃/SiO₂/Si 基底上制备的具有高度择优(110)取向 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 薄膜, 具有高介电常数 1 750 和低介质损耗 0.026。LIU 等^[12]采用脉冲激光沉积法通过研究在自缓冲层上制备的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜的性能, 发现自缓冲层能改善薄膜的介电性能, 介电常数和介质损耗可以达到 700 和 0.013。目前的研究主要集中在晶粒尺寸在 80 nm 以上的 BST 薄膜的制备、掺杂改性以及缓冲层的引入。近年来, 人们发现尺寸效应是限制铁电薄膜器件发展的重要因素之一, 铁电材料的尺寸效应和界面效应研究越来越热, 而对于晶粒尺寸较小的 BST 薄膜的研究较少。

目前制备 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜的方法有溶胶-凝胶法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法(PLD)、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)等。其中, 溶胶-凝胶法相比上述方法具有如下的优势: 首先, 此方法不需要使用真空设备就可以沉积均一性高的大面积薄膜^[10, 13]; 其次, 所得薄膜的成分均匀性可达分子或原子级别, 成分配比精确可控, 易于实现定量、均匀掺杂, 且掺杂范围宽; 并且在薄膜制备过程中, 热处理所需温度较低, 与半导体工艺兼容性良好, 适于制成铁电集成器件^[14]。

普遍认为, 薄膜的介电性能依赖于良好的微观形貌, 以及薄膜与电极之间的界面结构^[15]。因此, 通过研究薄膜的制备工艺, 获得质量较好的微观形貌, 对改善介电性能具有重要研究意义。根据前期研究工作表明^[16], Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 块体中 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 成分在比较宽的温度范围内具有高介电常数, 并且目前关于 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 薄膜的报道较少, 本文作者围绕 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 成分薄膜的制备工艺及性能, 探讨了热处理工艺条件, 薄膜与电极间界面结构、厚度、晶粒尺寸对 BST 薄膜的微观形貌、介电性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

实验采用溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜。BST 前驱体溶液的制备采用分析纯的醋酸钡[Ba(CH₃COO)₂]、醋酸锶[Ba(CH₃COO)₂·1/2H₂O]和钛酸丁酯[Ti(OC₄H₉)₄]作原料, 冰醋酸[CH₃COOH]和乙二醇甲醚

(HOCH₂CH₂OCH₃)作溶剂。将按化学计量比 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 称取的醋酸钡和醋酸锶溶于热(70 °C)冰醋酸中, 恒温搅拌, 至全部溶解后冷却至室温; 将钛酸丁酯和乙二醇甲醚加入到上述混合液中。加入乙二醇促进聚合反应并改善薄膜的质量, 乙二醇与冰醋酸的摩尔比为 1:3, 搅拌并回流 2 h, 得到橙黄色清晰、透明 BST 前驱体溶液, 再加入适量的冰醋酸调整浓度为 0.4 mol/L。采用中科院微电子所 KW-4A 型匀胶机将 BST 前驱体溶液旋涂在 Si 和 Pt/Ti/TiO₂/Si 基底上, 转速为 3 000 r/min, 时间为 30 s。将沉积的薄膜在 100 °C 下干燥处理 10 min, 再经 400 °C 热分解 30 min, 重复以上工艺过程, 调整薄膜的厚度。将旋涂过几层的薄膜在氧气气氛中进行退火处理, 退火温度在 500~900 °C, 升温速率为 10 °C/min, 退火后的样品自然冷却至室温。

1.2 薄膜表征

采用 NETZSCH STA 449C 型热分析系统测试 BST 干凝胶的 TG-DSC 曲线, 测试条件为氧气气氛, 升温速率为 5 °C/min。采用日本 D/max2550PC 型 X 射线衍射分析仪分析表征薄膜结构, X 射线源为 Cu K_α 辐射, 波长 λ=0.15418 nm。采用 JSM-6360LV 型场发射扫描电镜对薄膜试样表面和断面进行形貌观察。采用美国 NanoManTM VS 型原子力显微镜对薄膜微观表面进行形貌观察, 采用轻敲扫描模式, 扫描速率为 2 Hz, 扫描范围为 1 μm×1 μm。采用 F50 Thin-Film Mapper 型膜厚仪上对薄膜进行厚度和厚度均匀性测试。采用 KYKY SBC-12 型小型离子溅射仪在 BST 薄膜上制备 Pt 顶电极, 形成 Metal-Ferroelectric-Metal (MFM)电容器结构, 电极直径为 200 μm, 以对薄膜样品进行介电性能测试。采用安捷伦 B1500A 型半导体器件分析仪对薄膜进行介电性能测试, 操作电压为 1 V, 介电常数通过测量电容后按式(1)计算:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (1)$$

式中: C 为样品的电容; d 为样品的厚度; ε_0 为真空介电常数; A 为 Pt 电极的面积。

2 结果与讨论

2.1 BST 干凝胶的差热分析

图 1 所示为 BST 干凝胶的差热分析结果。从图 1 中可以看出, DSC 曲线上在温度为 63.5 °C 时有一吸热

峰, 在温度为 355.1、385.0、618.0 $^{\circ}\text{C}$ 时分别有一放热峰。DSC 曲线上温度为 63.5 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰是由于水分(自由水和结晶水)的蒸发, 温度为 355.1 $^{\circ}\text{C}$ 和 385.0 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰可能是有机物(乙二醇甲醚和乙酰丙酮)的燃烧分解峰, 温度为 618.0 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰是 BST 钙钛矿形成峰。与 DSC 曲线显示各吸放热条件相对应, 温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下, TG 曲线上相应较大的质量损失, 此时, 由于水的挥发和有机物的分解干凝胶的质量损失达 34.55%; 温度为 400~550 $^{\circ}\text{C}$ 时, TG 曲线比较平缓, 说明在 400 $^{\circ}\text{C}$, 干凝胶的热分解基本完成, 确定 BST 薄膜热分解温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 。温度为 550~680 $^{\circ}\text{C}$ 时, 干凝胶的质量损失对应 618.0 $^{\circ}\text{C}$ 放热峰, 质量损失为 7.97%。温度为 680~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, TG 曲线基本没有变化, 说明钙钛矿相的形成已经完成。

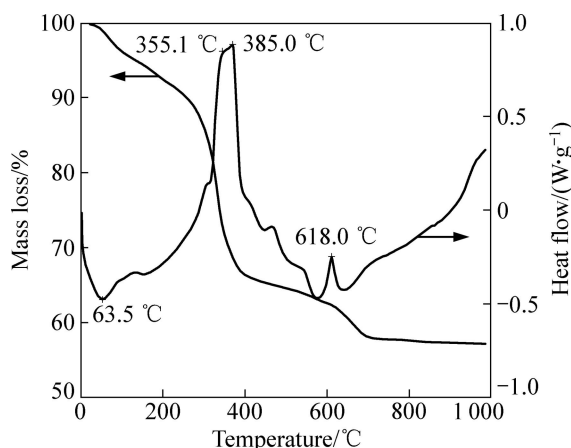


图 1 BST 干凝胶的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of BST dry gels

2.2 BST 薄膜的相分析

图 2 所示为不同退火温度和保温时间下在 Si 基底上所得薄膜的 XRD 谱。其中, 图 2(a)所示为在 500~900 $^{\circ}\text{C}$ 退火后所得薄膜的 XRD 谱。由图 2(a)可知, 薄膜的晶体取向和结晶度主要取决于薄膜的退火温度。在 500 $^{\circ}\text{C}$ 进行退火时, 薄膜无明显衍射峰, 说明薄膜尚未开始晶化, 处于非晶状态; 600 $^{\circ}\text{C}$ 退火时, 薄膜在 2θ 为 27.3 $^{\circ}$ 时开始出现中间相的衍射峰, 中间相的出现是由于溶胶-凝胶法属低温工艺, 扩散严重受限, 要通过扩散直接完成高度有序的钙钛矿相是不太现实的, 因而, 一个无序的、结晶度低的中间相较易形成。晶体薄膜与无定形膜间的自由能的差越大, 无定形薄膜向结晶薄膜相变的晶化驱动力就越强, 自发成核就多, 中间相的出现使自由能的差减小, 将晶化行为推迟到更高的温度; 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火时, 中间相的衍射峰强度更强, 说明低温下温度的提高有助于中间相的形成,

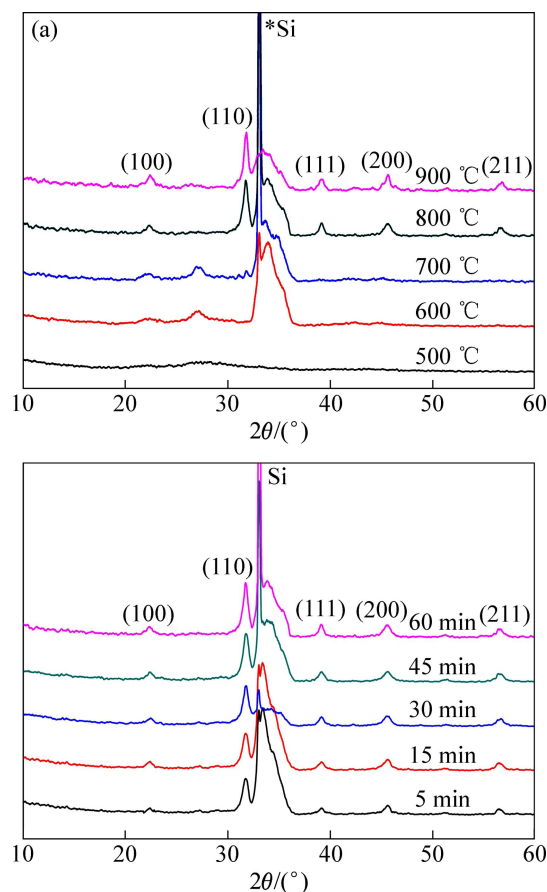


图 2 Si 基底上制备 BST 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of BST films on Si substrates: (a) 30 min; (b) 800 $^{\circ}\text{C}$

但也延迟了 BST 薄膜的晶化, 同时开始出现(110)方向的衍射峰; 800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火时, 薄膜中间相分解晶化形成了纯钙钛矿 BST 相, (110)衍射峰强度更强, 峰形尖锐, 并出现(211)、(200)、(111)衍射峰, 说明薄膜结晶性很好, 晶化已经完成。上述衍射结果与图 1 的 TG-DSC 数据一致。当退火温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于温度升高导致薄膜晶粒长大, 衍射峰的强度更强, 峰形尖锐。

图 2(b)所示为在 Si 基底上所得 BST 薄膜在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火保温 5、15、30、45、60 min 的 XRD 谱。由图 2(b)可知, BST 薄膜在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下不同热处理时间时均为纯钙钛矿相, 结晶完全, 并且具有(100)、(110)、(111)、(200)、(211)取向。随着退火时间的延长, XRD 谱各峰半宽高变窄, 衍射峰强度增强, 薄膜结晶度提高。根据 Scherrer 公式(2), 采用(110)衍射峰的半宽高来计算薄的晶粒尺寸, 如表 1 所列。由表 1 可知, 退火时间的延长有助于晶粒的生长, 所得薄膜晶粒尺寸由 11.36 nm 长大到 19.94 nm。

表 1 经 800 °C 退火保温 5、15、30、45、60 min 制备的 BST 薄膜的<110>取向晶粒尺寸

Table1 Grain size of <110> oriented BST thin films annealed at 800 °C for 5, 15, 30, 45, 60 min

Time/min	2θ/(°)	Peak FWHM/(°)	Grain size/nm
5	31.833	0.712	11.36
15	31.819	0.682	13.56
30	31.800	0.591	15.65
45	31.799	0.493	18.76
60	31.781	0.462	19.94

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(2)

式中: D_{hkl} 为垂直于(hkl)面方向的晶粒尺寸; K 为常数; λ 为 X 线的波长; β 为由于晶粒细化引起的衍射峰(hkl)

的宽化; θ 为布拉格角。

2.3 BST 薄膜的表面形貌分析

图 3 所示为 Si 基底上制备 BST 薄膜在 800 °C 下退火保温 5、15、30、45、60 min 的 SEM 像。从图 3 中可知, 保温时间为 5 min 时, BST 薄膜晶粒不明显, 晶化尚未完全完成。保温 5、15、30、45、60 min 的 BST 薄膜都均匀、致密、无微裂纹, 随着退火时间的延长, BST 薄膜晶粒长大, 和图 2 的 XRD 结果一致。退火时间为 60 min 时, 薄膜晶粒长大明显, 小晶粒生长形成大晶粒, 以降低表面自由能, 晶粒之间空隙增大。当退火时间超过 15 min 时, 薄膜的致密度下降, 说明退火时间的继续延长并不利于薄膜表面质量的提高, 并且随着退火时间的延长, 薄膜表面集中的热应力越大, 易形成微裂纹。综上所述, 800 °C 下对薄膜进行 15 min 退火热处理可以得到表面质量较高的 BST

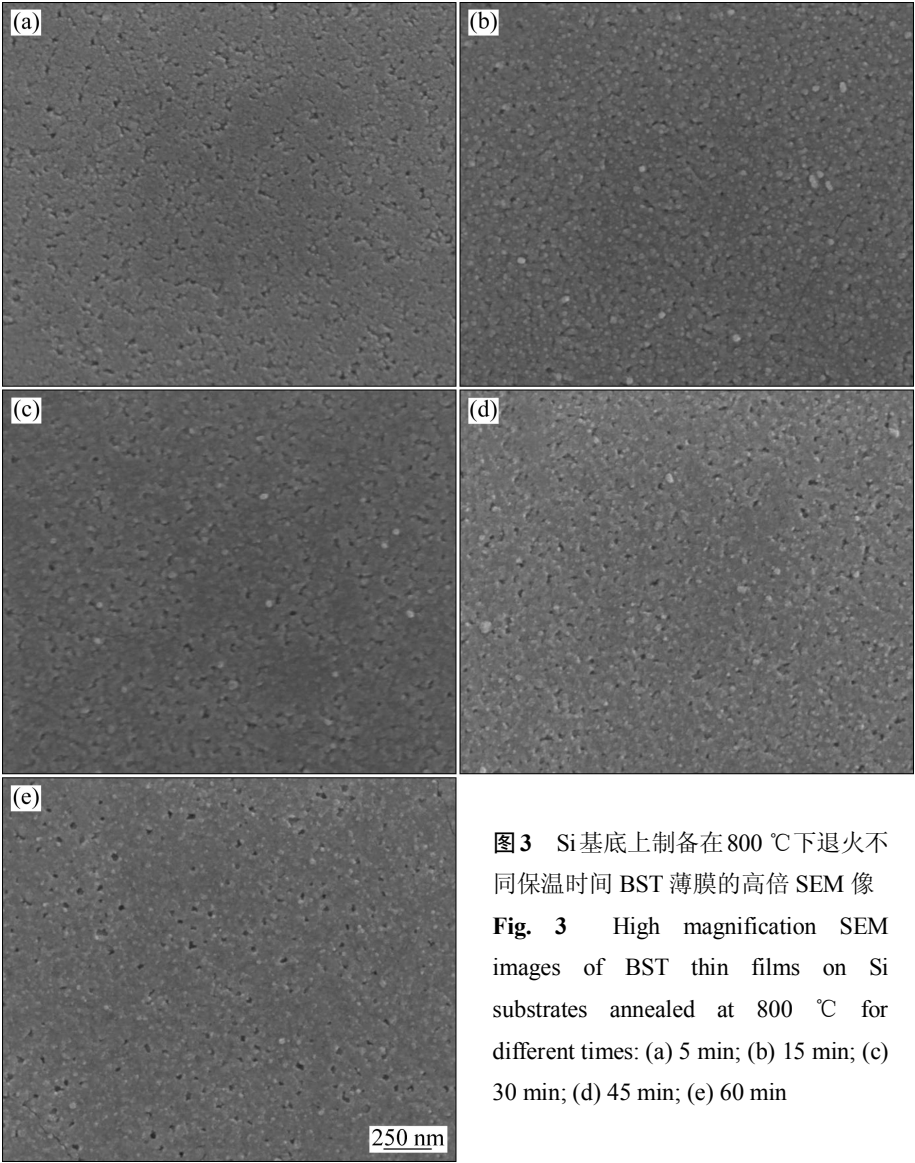


图 3 Si 基底上制备在 800 °C 下退火不同保温时间 BST 薄膜的高倍 SEM 像

Fig. 3 High magnification SEM images of BST thin films on Si substrates annealed at 800 °C for different times: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min

薄膜。

图 4 所示为采用 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底在 400 °C 下热分解 30 min 后重复 3 次于 800 °C 下退火 15 min 所得 300 nm 厚 BST 薄膜的 SEM 及其 AFM 像。由图 4 可知, 所得 BST 薄膜表面均匀、致密, 无分层、无裂纹。与在 Si 基底上制备的 BST 薄膜相比, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备的 BST 薄膜晶粒均匀性、结晶性更好, 如图 3(a)与图 4(a)所示, 这是由于〈111〉取向 Pt 为立方晶系, 与 BST 晶格接近, 易诱导成相。HU 等^[17]通过研究 BST/Pt 界面区域 Pt 在 BST 薄膜层的浓度变化, 表明 Pt 在 BST 薄膜中的扩散分为两个区域: BST/Pt 界

面层附近, 扩散类型是体扩散, 相应的界面层较远处, 扩散类型为晶界扩散。体扩散是不可避免的, 通常称此晶界扩散层为低介电常数层(Dead layer)^[18], 会降低薄膜材料的介电性能。测定的薄膜介电常数 ϵ_m 可以采用式(3)^[19]表示。

$$\frac{d_m}{\epsilon_m} = \frac{d_b}{\epsilon_b} + \frac{d_i}{\epsilon_i} \quad (3)$$

其中: d_b 为薄膜厚度; d_i 为界面层厚度; ϵ_b 为薄膜介电常数; ϵ_i 为界面层介电常数。

当薄膜的厚度一定时, 界面低介电常数层越厚, 对薄膜介电常数影响越大, 相应测定的介电常数值越小, 因而要尽可能降低低介电常数层的厚度, 减少 BST 薄膜与 Pt 电极之间的相互扩散。BST/Pt 界面结构如图 4(b)所示, 图中 BST 薄膜厚度为 300 nm; Pt 层为底电极, 厚度为 200 nm; Ti 层起粘合作用, 防止底电极脱落, 厚度为 50 nm; SiO₂ 层为电路需要, 作阻挡层, 厚度为 500 nm。BST 薄膜与 Pt 电极层界面结构清晰, 分层明显, 此时, BST 薄膜与 Pt 电极之间相互扩散较小, 界面低介电常数层较薄, 且整个基底中 Pt、Ti、SiO₂ 和 Si 的分层也明显。从图 4(c)上可以看出, 薄膜晶粒均匀、致密、无裂纹, 表明溶胶-凝胶工艺可以制备出具有较好微观结构的 BST 薄膜, 薄膜的晶粒尺寸为 30~40 nm, 均方根粗糙度为 5.80 nm, 对于高介电薄膜器件来说, 薄膜的粗糙度越小, 越易获得较高的介电性能。

2.4 BST 薄膜的电性能

图 5 所示为 MFM 结构中厚度分别为 160、230、300、378 nm 的 BST 薄膜在 300 K 时介电常数和介质损耗随频率的变化规律。从图 5 中可知, 介电常数和介质损耗随频率变化没有明显的分散, 表明制备的 BST 薄膜质量很高。且在频率为 1~100 kHz 时, 不同厚度 BST 薄膜的介质损耗都在 0.08 以下, 说明 BST 薄膜的致密性较好。厚度为 160、230 nm 的 BST 薄膜介电常数随频率升高变化不大, 介质损耗随频率升高而下降。厚度为 300 和 378 nm 的 BST 薄膜在频率超过 15 kHz 时, 介质损耗随频率升高而增加, 这是由于在高频时, 自发极化在外电场的作用下反转引起的损耗占据了主要地位, 频率越高自发极化反转克服空间势垒需要的能量越大。由图 5(a)可知, 不同厚度薄膜的介电常数变化率小于 2%, 表明采用溶胶-凝胶旋涂工艺制备的薄膜厚度均匀性较高。随着薄膜厚度由 160 nm 增加到 378 nm, BST 薄膜的介电常数增大, 这主要是由于以下两个原因: 一方面, 由式(3)可知,

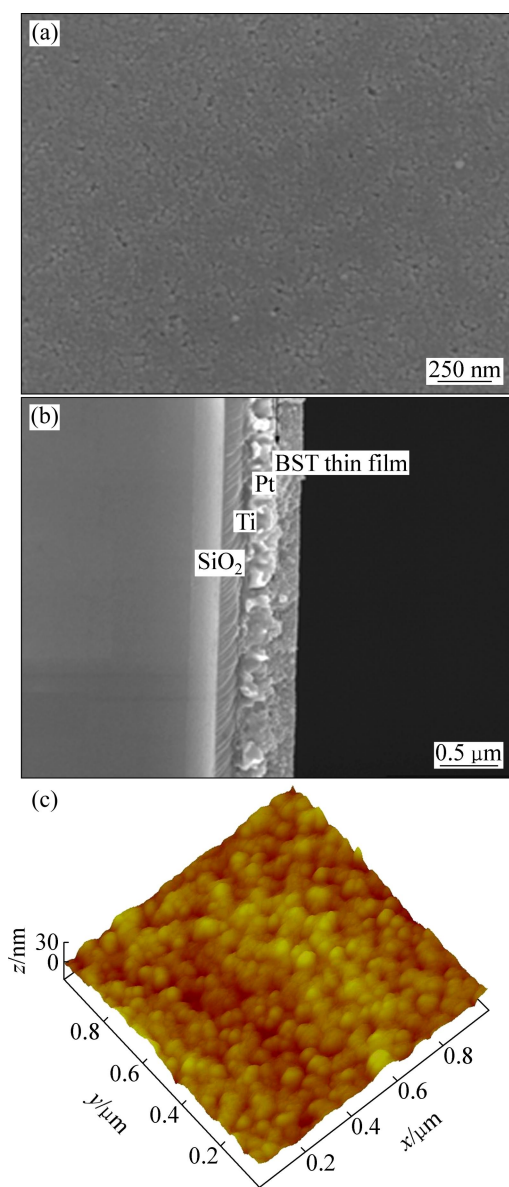


图 4 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备 BST 薄膜的 SEM 和 AFM 像
Fig. 4 High magnification SEM images of BST thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates annealed at 800 °C for 15 min: (a) Plan-view image; (b) Cross-sectional image; (c) AFM image

制备条件相同, 薄膜厚度增加时, 界面低介电常数层对整个介电性能的影响减小, 测得的介电常数增大; 另一方面, 采用溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜过程中, 后续旋涂的薄膜覆盖了上一层薄膜由于热分解留下的气孔和体缺陷, 薄膜的气孔度下降, 薄膜厚度增加时, 致密度增大。由图 5(b)可知, 当薄膜厚度的增加时, 介质损耗增大。这是由于随着薄膜厚度增加, 薄膜的晶粒尺寸增大^[20], 导致偶极子密度增加, 偶极子弛豫损耗增大^[21]。此趋势与 CHEN 等^[22]报道的一致。

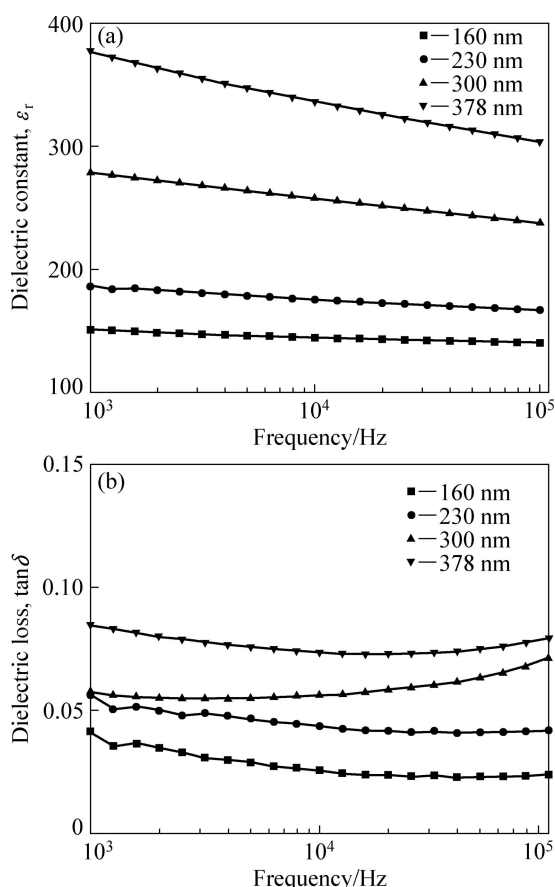


图 5 不同厚度的 BST 薄膜在 300 K 时介电常数和介质损耗随频率变化

Fig. 5 Change of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of BST thin films with different thickness with frequency at 300 K

图 6 所示为 300 nm 厚 BST 薄膜在 10 kHz 下的介电温谱。由图 6 可知, 厚度为 300 nm 的 BST 薄膜在 300 K, 频率为 10 kHz 时, 介电常数和损耗分别为 258 和 0.056。介质损耗比目前文献[15, 20]报道的小, 这是因为 BST 薄膜的微观形貌较好, 并且 BST 薄膜/Pt 电极界面低介电常数层的作用较小。介电常数比文献[23]报道的小, 这是由于临界尺寸效应造成的。临界尺寸效应是指由尺寸变化引起铁电材料各种性能和属

性变化的现象。临界尺寸可以分为两类: 第一类指铁电体由多畴向单畴转变的临界尺寸; 第二类指当铁电体的尺寸减小到某个临界值时, 铁电体的相变居里温度降至绝对零度, 对应的尺寸即是铁电临界尺寸。CHEN 等^[22]报道了 BST 薄膜的临界尺寸: 10 nm 是薄膜非晶态与结晶态的临界尺寸; 20 nm 是薄膜铁电性消失与存在的临界尺寸; 31 nm 是薄膜多畴与单畴结构的临界尺寸。BST 薄膜的晶粒尺寸为 30~40 nm 时, 薄膜为多畴结构, 但是由于晶粒尺寸接近 31 nm, 具有单畴结构的颗粒较多。在外场下, 单畴颗粒内新畴的形核要困难得多, 所以使薄膜的介电常数较低。同时, 由图 6 可知, 温度为 280~390 K 时, BST 薄膜的介电常数随温度升高单调下降, 没有出现居里温度点, 可能是因为 BST 薄膜的居里温度降至室温以下; 或者 BST 薄膜的晶粒尺寸属于第二类临界尺寸, 薄膜没有铁电性, 其居里温度降至绝对零度。

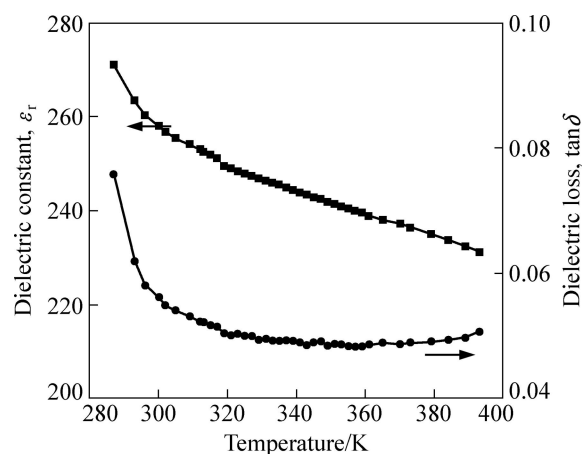


图 6 300 nm 厚 BST 薄膜在 10 kHz 下的介电温谱

Fig. 6 Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) at 10 kHz for BST thin films with thickness of 300 nm

图 7 所示为 300 nm 厚 BST 薄膜在 300 K 时的电滞回线。由图 7 可看出, BST 薄膜具有电滞回线, 即具有铁电性, 属于铁电体, 可知 BST 薄膜的居里温度在室温以下, 而由符春林^[14]的研究结果可知, $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 薄膜的居里温度 $T_c=333$ K 左右, 这是由于晶粒尺寸为 30~40 nm 时, 晶粒的界面能较大, 铁电畴不足以支持如此高的能量, 为了降低界面能, BST 薄膜的铁电性降低, 室温下为顺电相, 居里温度下降。BST 薄膜的最大极化强度为 $7.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化强度为 $1.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场为 41.13 kV/cm。剩余极化强度较小, 铁电性差, 是由于晶粒尺寸较小时, 相邻畴壁的排斥力减小, 电畴重新取向所需的激活能降低。

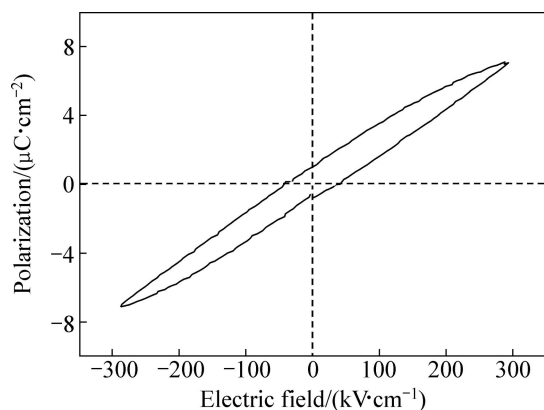


图 7 300 nm 厚 BST 薄膜在 300 K 时的电滞回线

Fig. 7 Hysteresis loop for BST thin film with thickness of 300 nm at 300 K

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法可以制备出微观形貌良好的纯钙钛矿相 BST 薄膜。在氧气气氛下并经 800 °C 退火处理, 保温 15 min 可以制备出纯钙钛矿相 BST 薄膜。BST 薄膜结晶度高、表面平整、致密、颗粒均匀, 无分层, 无裂纹。

2) BST 薄膜的介电性能对厚度有很大的依赖性。薄膜的厚度由 160 nm 增加到 378 nm 时, 介电常数随薄膜厚度增加而增大, 然而, 薄膜厚度的增加也导致了介质损耗增大。薄膜厚度一定、频率为 1~100 kHz 时, BST 薄膜的介电常数随频率升高而下降。

3) 尺寸效应是影响 BST 薄膜器件发展的重要因素之一。晶粒尺寸为 30~40 nm, 厚度为 300 nm 的 BST 薄膜介电常数降低, 居里温度下降到室温以下。

REFERENCES

- [1] SHAN Lian-wei, WANG Feng-chun, WANG Ji-hua, WU Ze, HAN Zhi-dong, DONG Li-min, ZHANG Xian-you. Fabrication and characteristics of strontium barium niobate/barium strontium titanate ceramics by powder-sol method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 138–142.
- [2] MISCHENKO A S, ZHANG Qi, WHATMORE R W, SCOTT J F, MATHUR N D. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric 0.9PbMg(1/3)Nb(2/3)O(3)-0.1PbTiO(3) near room temperature[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89 (24): 242912-1–3.
- [3] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics[J]. Science, 2007, 315(5814): 954–959.
- [4] JIANG An-quan, WANG Can, JIN Kui-juan, LIU Xiao-bing, Scott J F, Hwang C S, TANG Ting-ao, LU Hui-bin, YANG Guo-zhen. A resistive memory in semiconducting BiFeO₃ thin-film capacitors[J]. Advanced Materials, 2011, 23(10): 1277–1281.
- [5] ZHANG Chen, QU Yuan-fang. Dielectric properties and phase transitions of La₂O₃- and Sb₂O₃-doped barium strontium titanate ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 2742–2748.
- [6] HOU S Y, KWO J, WATTS R K, CHENG J Y, FORK D K. Structure and properties of epitaxial Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/SrRuO₃/ZrO₂ heterostructure on Si grown by off-axis sputtering[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(10): 1387–1390.
- [7] SHINTARO Y, HISATO Y, TOSHIYUKI S, YOICHI M. (Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for (Ba_{0.5}Sr_{0.5}) TiO₃ thin films prepared by ion beam sputtering[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(13): 1644–1646.
- [8] BEITEL G, WENDT H, FRITSCH E, WEINRICH V, ENGELHARDT M, HASLER B, RÖHR T, BERGMANN R, SCHELER U, MALEK K H, NAGEL N, GSCHWANDTNER A, PAMLER W, HÖNLEIN W, DEHM C, MAZURÉ C. A novel low-temperature (Ba,Sr)TiO₃ (BST) process with Ti/TiN barrier for Gbit DRAM applications[J]. Microelectronic Engineering, 1999, 48(1): 299–302.
- [9] PARK W Y, CHEOL S H. Film thickness dependent Curie-Weiss behavior of (Ba,Sr)TiO₃ thin-film capacitors having Pt electrodes[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(22): 5313–5315.
- [10] WU Di, LI Ai-dong, LING Hui-qin, YIN Xiao-bo, GE Chuan-zhen, WANG Mu, MING Nai-ben. Preparation of (Ba_{0.5}Sr_{0.5}) TiO₃ thin films by sol-gel method with rapid thermal annealing[J]. Applied Surface Science, 2000, 165(4): 309–314.
- [11] GUO Yi-ping, AKAI D, SAWADA K, ISHIDA M, GU Ming-yuan. Dielectric and tunable properties of highly (110)-oriented (Ba_{0.65}Sr_{0.35}) TiO₃ thin films deposited on Pt/LaNiO₃/SiO₂/Si substrates[J]. Sensors and Actuators A, 2009, 49: 66–70.
- [12] LIU Shan-shan, MA Bei-hai, NARAYANAN M, CHAO Sheng, KORITALA R, BALACHANDRAN U. Improved properties of barium strontium titanate thin films grown on copper foils by pulsed laser deposition using a self-buffered layer[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(17): 175304.
- [13] LI Ai-dong, GE Chuan-zhen, LÜ Peng, WU Di, XIONG Si-bei, MING Nai-ben. Fabrication and electrical properties of sol-gel derived BaTiO₃ films with metallic LaNiO₃ electrode[J]. Applied Physics Letters, 1996, 70(12): 1616–1618.
- [14] 符春林. 铁电薄膜材料及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 24.
- [15] FU Chun-lin. Ferroelectric thin film materials and applications[M]. Beijing: Science Press, 2009: 24.
- [15] COLE M W, HUBBARD C, NGO E, ERVIN M, WOOD M,

- GEYER R G. Structure-property relationships in pure and acceptor-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave device applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(1): 475–484.
- [16] 庄后荣, 杨继安, 李艳红, 甘雪萍, 张 斗, 周科朝. 钛酸锶钡陶瓷的制备及表征[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(5): 650–656.
- ZHUANG Hou-rong, YANG Ji-an, LI Yan-hong, GAN Xue-ping, ZHANG Dou, ZHOU Ke-chao. Preparation and dielectric properties of barium strontium titanate ceramic[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2012, 17(5): 650–656.
- [17] HU Wen-cheng, YANG Chuan-ren, ZHANG Wan-li, LIU Gui-jun, DONG Dong. The diffusion of Pt in BST films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by sol-gel method[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, 39: 293–298.
- [18] ZHOU C, NEWNS D M. Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(6): 3081–3088.
- [19] SINNAMON L J, BOWMAN R M, GREGG J M. Investigation of dead layer thickness in $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Au}$ thin film capacitors[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(12): 1724–1726.
- [20] WASER R. Dielectric analysis of intergrated ceramic thin film capacitors[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 1997, 15(1): 39–51.
- [21] NAYAK M, TSENG T Y. Dielectric tunability of barium strontium titanate films prepared by a sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 408: 194–199.
- [22] CHEN Hong-wei, YANG Chuan-ren, FU Chun-lin, ZHAO Li, GAO Zhi-qiang. The size effect of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films on the ferroelectric properties[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 4171–4177.
- [23] SAHOO S K, MISRA D, MAHOO M, MACDONALD C A, BAKHRO H, AGRAWAL D C, MOHAPATRA Y N, MAJVMDER S B, KATIYAR R S. Improved dielectric properties and their temperature insensitivity in multilayered $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{ZrO}_2$ thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 064108-1–6.

(编辑 龙怀中)