

## 溶胶-凝胶法制备 BST 铁电薄膜及性能研究

赵敏<sup>1)</sup> 张荣君<sup>2)</sup> 顾豪爽<sup>3)</sup> 陈铭南<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>同济大学应用物理系, 上海, 200092;

<sup>2)</sup>复旦大学光科学与工程系, 上海, 200433;

<sup>3)</sup>湖北大学压电陶瓷研究所, 湖北, 武汉, 430062)

**摘要** 研究了一种以水为溶剂的  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  (即 BST) 液体源溶液, 用 Sol-Gel 技术制备出 BST 薄膜. 性能测试结果表明, 厚度为 160nm 700°C 保温 1h 的  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  薄膜具有较好的结构、介电性能和漏电流性能: 在室温下, 其为纯立方钙钛矿相, 介电常数为 225, 介电损耗为 0.044, 漏电流密度为  $8.0 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ . 进一步研究发现, 随着烧结温度的升高, 漏电流降低, 薄膜导电遵从空间电荷限制电流模型.

**关键词** BST 薄膜、溶胶-凝胶法、介电性能、漏电流.

## PREPARATION OF $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ THIN FILM BY SOL-GEL TECHNIQUE AND ITS CHARACTERISTICS

ZHAO Min<sup>1)</sup> ZHANG Rong-Jun<sup>2)</sup> GU Hao-Shuang<sup>1)</sup> CHEN Ming-Nan<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

<sup>2)</sup>Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

<sup>3)</sup>Piezoelectric Ceramics Institute, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China)

**Abstract**  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  ferroelectric thin films were prepared by Sol-Gel processing. Films with thickness of 160nm treated at 700°C for 1h showed pure perovskite structure and good dielectric, insulating properties, i. e. a dielectric constant of 225, a dielectric loss of 0.044, a leakage current density of  $8.0 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ . The leakage current density was found to depend on the annealing temperature. The measurement of the  $J$ - $V$  characteristics on films indicated the conduction process to be bulk-limited.

**Key words**  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , SOL-GEL, dielectric property, leakage current.

### 引言

$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  由于具有高介电常数、低居里温度点、温敏性能优异等特点, 被广泛用于电子和微电子领域, 例如动态随机存储器 (DRAM)、高介电常数电容器、热敏电阻、热释电探测器等. 尤其是与传统材料相比, BST 薄膜的顺电相不出现疲劳现象, 因此在动态随机存储器 (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, 从而直接影响存储器的性能, 制约着铁电薄膜 DRAM 的商品化进程<sup>[1-4]</sup>. 现已有不同方法制备出 BST 薄膜, 如溅射法、分子束外延法等, 但用溶胶-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.

本文报导用溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜, 并研

究了其结构、介电特性和漏电流特性等.

### 1 实验

#### 1.1 溶胶和薄膜制备

实验选取  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  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 2000rpm 甩胶成膜. 对前驱体浓缩凝胶在空气气氛下进行差热分析, 确定分别在 170°C、400°C 对 BST 薄膜预烧 1h, 并在 700°C 烧结, 制备出表面均匀致密、厚度为 160nm 的 BST 薄膜. 具体制备过程如图 1 所示.

#### 1.2 性能测试

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

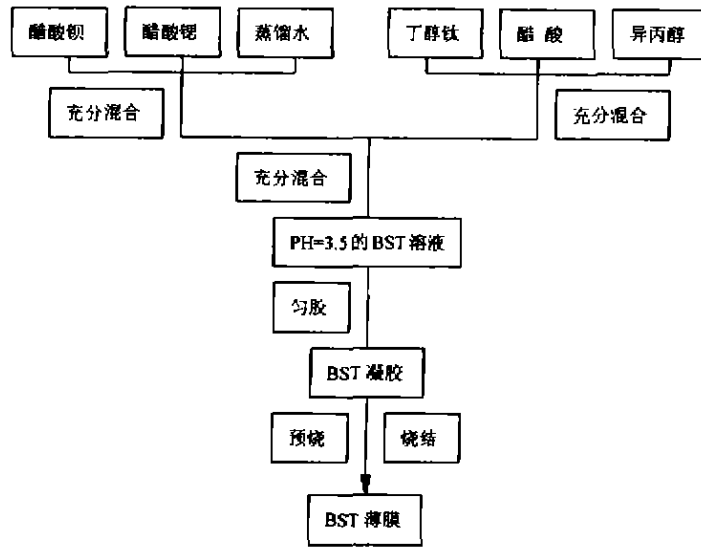


图1 制备BST薄膜的工艺流程

Fig. 1 Flow diagram of BST thin films prepared by sol-gel processing

性. 采用 ZC-36 型高阻计测试薄膜的漏电流特性.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 差热(DTA)分析

BST 凝胶中存在大量有机物和水分, 必须通过充分热处理才能得到性能良好的 BST 薄膜. 所以有必要在薄膜制备前对 BST 前驱体溶液进行 DTA 分析, 来初步确定薄膜的预烧温度及最终烧结温度. 图 2 是 BST 凝胶的 DTA 曲线. 在 170°C 左右, 有一吸收峰, 说明前驱体溶液在 20°C~170°C 发生了大量失水和有机溶剂挥发; 在 400°C 左右有一强烈的放热峰, 为碳的燃烧峰; 450°C 以上, 没有大的放热峰, 表明在这一温度区间中间产物分解、晶相逐渐形成和完善. 因此实验中选择 170°C 和 400°C 为预烧温

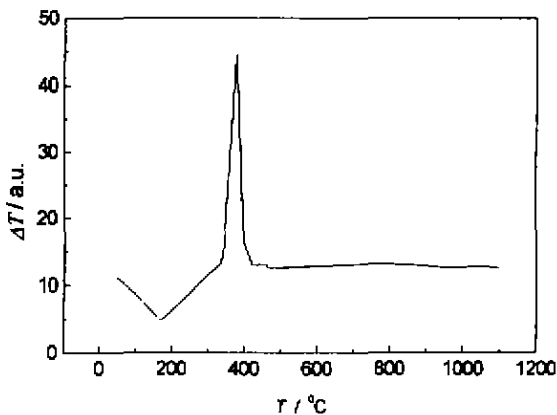


图2 BST凝胶的DTA曲线

Fig. 2 DTA curve of the BST actate gel

度, 并在 450°C 以上选择烧结温度比较合适.

### 2.2 薄膜的结构

由图 3 可见, 薄膜结晶度随烧结温度增高而增强. 厚度 160nm 的薄膜经 550°C 保温 1h, 出现较弱的 BST 峰, 但仍有大量的无定型结构; 经 700°C 处理后, (110) 主峰值增大, 峰形变窄, 表明 BST 薄膜形成完全的钙钛矿相, 而且晶粒细小.

### 2.3 薄膜介电特性

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, 图 4 是室温下

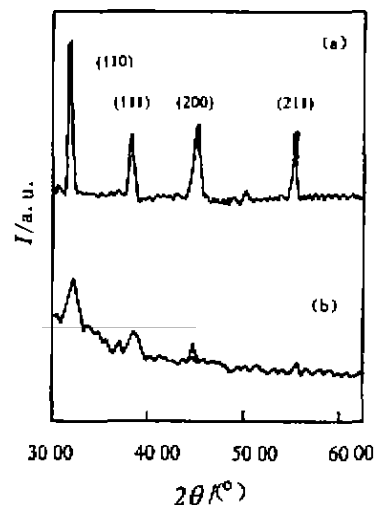


图3 不同热处理条件下的BST薄膜XRD图

(a) 700°C 处理后, (b) 550°C 保温 1h 后

Fig. 3 XRD curves of BST thin films under varied annealing temperatures

(a) 700°C for 1h, (b) 550°C for 1h

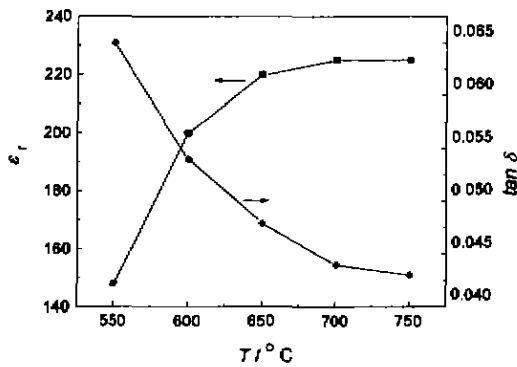


图 4 测试频率为 1kHz, 室温下 BST 薄膜的介电常数、介电损耗与热处理温度关系  
Fig. 4 Dielectric constant and dielectric loss vs annealing temperature for BST thin films at room temperature and 1kHz

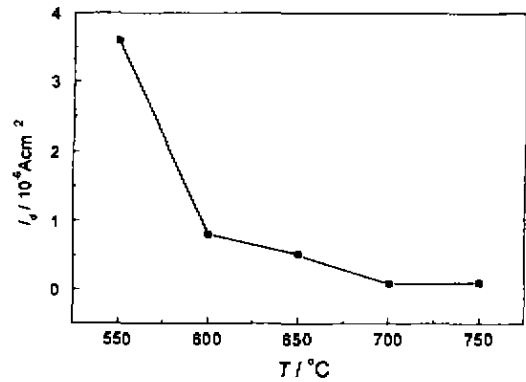


图 6 外电压 1V 时, 室温下 BST 薄膜的漏电流密度与烧结温度的关系  
Fig. 6 Leakage current density of BST thin films at room temperature and 1V vs annealing temperature

BST 薄膜的介电特性与烧结温度的关系图。从图中可以看出, 在室温下、测试频率为 1kHz 时, 厚度为 160nm、700°C 保温 1h 的  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  薄膜介电常数为 225, 介电损耗为 0.044, 而且, 烧结温度高于 650°C 的薄膜, 介电常数和介电损耗变化不大, 烧结温度低于 650°C 的薄膜, 介电常数较低, 介电损耗较高。这可以解释为: 当热处理温度较低时, 薄膜中富含大量非晶相, 孔隙也较多, 而非晶相的介电常数很低, 因而薄膜的介电常数低, 损耗高; 而随着热处理温度的升高, 尤其在 700°C 处理后, 薄膜的结晶化程度升高, 薄膜的密度增大, 因而介电常数增大, 损耗降低并趋于稳定。

铁电薄膜 DRAM 还要求薄膜材料在室温下为顺电相, 介电性能好, 因此研究 BST 薄膜的居里温度和室温介电性能显得尤其重要。图 5 为温度对 BST 薄膜介电特性的影响, 可以看出, 在室温 ~ 100°C, 介电常数随温度升高而降低, 由 XRD 知此

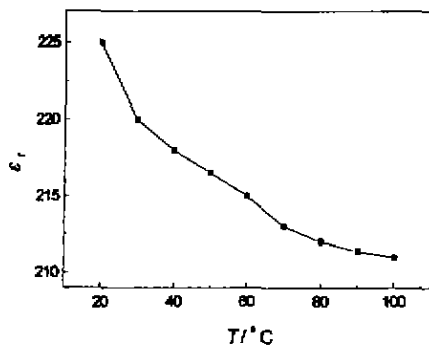


图 5 不同温度下的 BST 薄膜介电常数  
Fig. 5 Dielectric constant of BST thin films at various temperatures

时  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  为立方顺电相, 这说明所制得 BST 材料居里温度点低于室温。

#### 2.4 BST 薄膜漏电流特性

影响铁电薄膜 DRAM 性能的另一个重要因素是薄膜材料的漏电流。漏电流的存在使数据不能长期保存, 直接影响着铁电薄膜 DRAM 商品化进程, 而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<sup>[5~7]</sup>。图 6 为 BST 薄膜漏电流密度与烧结温度关系, 可以看到, 在室温下, 外电压为 1V 时, 700°C 保温 1h 的 BST 薄膜漏电流密度达到  $8.0 \cdot 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。薄膜漏电流密度随烧结温度的增加而降低, 这可能由于热处理温度未达到 700°C 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 700°C 时, 晶相进一步完善, 漏电流变小。

图 7 为漏电流密度与外电压的关系, 图 8 为  $\text{Log}J \sim \text{Log}V$  的关系, 可见薄膜导电遵从空间电荷限制电流模型。这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<sup>[8]</sup>。

### 3 结语

本文成功地采用 Sol-Gel 技术制备出纯立方钙钛矿相、介电性能和漏电流特性良好的 BST 薄膜。研究发现, 在室温下、测试频率为 1kHz 时, 厚度为 160nm、700°C 保温 1h 的  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  薄膜介电常数为 225, 介电损耗为 0.044; 室温下、外加直流电压为 1V 时, 该薄膜漏电流密度为  $8.0 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2$ 。进一步研究发现, 随着烧结温度的升高, 漏电流降低。较低的漏电流一方面可能源于良好的结晶度, 另一方面可能源于电荷在 BST 薄膜内部及界面的输运

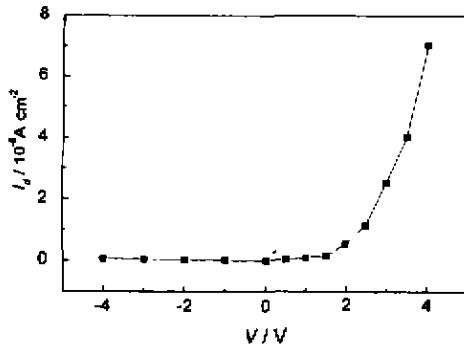


图7 室温下,700 C处理的BST薄膜  
漏电流密度随外电压变化关系

Fig. 7 Leakage current density at room temperature of  
BST thin films annealed at 700 C vs external voltage

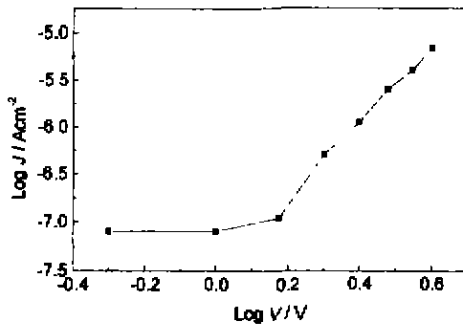


图8 LogI-LogV关系图

Fig. 8 The trace of LogI vs LogV

## REFERENCES

- [1] KAHN A., Nazer M. Strontium-barium-titanate thin films by sol-gel processing, *J. Mater. Lett.*, 1995, **14**: 1085
- [2] Yasuhiro Shimada, Atsuo Inoue, Toru Nasu. Temperature-dependent current-voltage characteristics of fully processed  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  capacitors integrated in a silicon device, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 140
- [3] Shintaro Yamamichi, Hisato Yabura, Toshiyuki Sakuma. (Ba + Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films prepared by ion beam sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 1644
- [4] Takashi Hayashi, Takashi Tanaka. 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
- [5] Mark P. KeNeal, Sei-Joo Jang, Robert E. Newnham. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 3288
- [6] Cheol Seong Hwang, Byoung Taek Lee, Chang Seok Kang. A comparative study on the electrical conduction mechanisms of thin films on Pt and  $\text{IrO}_2$  electrodes, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 3703
- [7] Cheol Seong Hwang, Byoung Taek Lee, Chang Seok Kang. Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film, *J. Appl. Phys.*, 1999, **84**: 287
- [8] Jushi P C. Kruparidhi S B. structural and electrical characteristics of SrTiO thin films for dynamic random access memory applications, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 7627

和分布情况. 另外, 研究表明, 薄膜导电遵从空间电荷限制电流机制. 本工作对研究 BST 薄膜在 DRAM 的应用中有一定意义.