

改进 Sol-Gel 法制备 Y 掺杂 BST 薄膜表面结构及介电性能研究

廖家轩, 王洪全, 潘笑风, 傅向军, 张佳, 田忠

(电子科技大学 电子科学技术研究院, 成都 610054)

摘要: 通过在溶胶前驱液中添加聚乙烯吡咯烷酮和在底电极 Pt 上形成界面籽晶层, 对溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法进行了改进, 并以此在 Pt/Ti/SiO₂/Si 上制备了钇 (Y) 掺杂和非掺杂的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) 薄膜, 研究了薄膜的表面结构和介电调谐性能. X 射线光电子能谱表明, BST 薄膜表面元素都以两种或三种化学态出现, 一种对应钙钛矿结构, 其余的对应非钙钛矿结构. 和非掺杂相比, 除了 Ti2p 外, Y 掺杂对 Ba3d, Sr3d 和 O1s 具有明显的影响, Ba, Sr 和 O 原子在非钙钛矿结构中的含量分别由 41%、33% 和 51% 减少到 26%、29% 和 40%. 扫描电镜和原子力显微镜表明, Y 掺杂 BST 薄膜光滑致密、无裂纹和无缩孔. 40V 偏压和 100kHz 频率下的电压-电容曲线表明, Y 掺杂提高了薄膜的介电调谐性能, 调谐率大于 43%、损耗 0.0216 及优化因子 20. 对 Y 掺杂改性机理也进行了讨论.

关键词: 钇掺杂; 钛酸锶钡薄膜; 改进溶胶-凝胶法; 表面结构; 介电调谐性能

中图分类号: TN38

文献标识码: A

Surface Structures and Dielectric Properties of Yttrium-doped Barium Strontium Titanate Films by Improved Sol-Gel method

LIAO Jia-Xuan, WANG Hong-Quan, PAN Xiao-Feng, FU Xiang-Jun, ZHANG Jia, TIAN Zhong

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

Abstract: Normal Sol-Gel method was improved by adding polyvinyl pyrrolidone to sol and forming seed layer on Pt electrode. Undoped and Yttrium (Y)-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) films were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si by the improved Sol-Gel method. The surface structures and dielectric tunable properties of the as-prepared BST films were investigated. X-ray photoelectron spectrum (XPS) shows that Ba3d, Sr3d, Ti2p or O1s on the surfaces of BST films displays two or three chemical states, and these chemical states correspond to perovskite structure and non-perovskite structure. Y doping has significant effect on the chemical states of Ba3d, Sr3d and O1s except those of Ti2p, and makes the contents of Ba, Sr and O atoms in non-perovskite structure decrease from 41% to 26%, from 33% to 29% and from 51% to 40%, respectively, thus results in large decrease of non-perovskite structure. Meanwhile, scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) demonstrate that Y-doped BST films show prominent improvement in morphologies with smooth and compact surface with no crack or shrinkage cavity. Such morphologies visibly decrease the adsorption of gases and hydrocarbon contaminations and their diffusion passes, which is the probable reason for non-perovskite structure to be formed. Also, voltage-capacitance curves obtained at 40V and 100kHz illustrate that Y-doped BST films exhibit improved dielectric tunable properties with tunability of more than 43%, dielectric loss of 0.0216 and merit factor value of 20. Additionally, the improved mechanism of Y doping is discussed.

Key words: BST film; yttrium doping; improved Sol-Gel method; surface structure; dielectric tunable properties

收稿日期: 2008-07-03, 收到修改稿日期: 2008-08-21

基金项目: 电子科技大学中青年学术带头人培养计划 (Y02018023601053); 博士点基金 (20060614021); 四川省应用基础研究 (2008JY0057)

作者简介: 廖家轩 (1966-), 男, 博士, 副教授. E-mail: Jxliao@uestc.edu.cn

BST 薄膜介电常数与电场呈非线性关系使其具有高的调谐率而成为新一代微波调谐器件的重要候选材料,吸引了广泛的研究兴趣。为了满足微波调谐器件的应用需要,除了高的调谐率外,BST 薄膜还必须具有低的介电损耗和低的介温特性等优异性能。

成分掺杂是提高 BST 薄膜介电性能的常用方法。镁类非铁电化合物掺杂^[1]、稀土掺杂^[2,3]及其它掺杂^[4,5]可以使介电损耗和介温系数降低,但往往也使调谐率显著降低。姚熹等^[6]用 Sol-Gel 法制备了锰镁共掺杂的 BST 薄膜。共掺杂弥补了单一掺杂的不足,具有优势互补的效果,获得了介电损耗较低、介电常数和调谐率合适的结果。Y 作为一种受主掺杂元素,在提高 BaTiO₃ 的介电性能方面发挥了重要作用,近年来也逐渐用于 BST 薄膜的掺杂。Wang 等^[7]用射频磁控溅射法制备了 Y 掺杂的 BST 薄膜,获得了调谐率增加和介电损耗减小的结果,认为这是由于 Y 掺杂降低了薄膜应力。Qin 等^[8]用脉冲激光沉积法制备了 Y 掺杂的 BST 薄膜,提高了调谐率并减小了漏电流密度。Y 掺杂也有助于 BST 薄膜晶粒减小和致密度提高,从而使介电损耗减小和介电常数增大^[9]。可见,Y 掺杂可以提高 BST 薄膜综合介电性能。

改善薄膜工艺制备光滑致密无裂纹的 BST 薄膜也是一种有效途径。Sol-Gel 法具有成本低廉、反应在溶液中进行、组分均匀度达分子级水平、化学计量比准确、可方便地进行掺杂等优点而被广泛使用制备 BST 等薄膜。但用该方法制备的薄膜在热处理过程中会分解和挥发大量的有机物而产生缩孔、应力和裂纹,导致致密性和介电性能较差。如果既能克服 Sol-Gel 法的缺点又能保留其优点制备光滑致密的 Y 掺杂 BST 薄膜,势必可以显著提高 BST 薄膜的综合介电性能。本工作对 Sol-Gel 法进行改进制备 Y 掺杂的 BST 薄膜,研究 BST 薄膜的表面结构和介电调谐性能。

1 实验

通过在 BST 溶胶前驱液里加入适量 PVP,并在 Pt 电极上形成界面仔晶层,对常规 Sol-Gel 工艺进行改进。

按 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 的化学计量比分别称取一定摩尔的醋酸钡、醋酸锶和钛酸丁酯。将醋酸钡和醋酸锶溶于热冰醋酸中,充分搅拌 120min 形成钡锶前驱液;将钛酸丁酯与适量的乙酰丙酮混合加热并搅拌 120min 而成钛前驱液;称取一定摩尔醋酸钪溶于热冰醋酸中,加热搅拌 120min 形成钪前驱液。将这三种前驱液充分混合、加热、搅拌,再加入乙二醇甲醚及适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),保持溶液 pH 值 3~4,充分搅拌 60min 后用乙二醇甲醚点滴定容得到一

定摩尔浓度的稳定透明溶胶。

用多功能匀胶机在基体 Pt/Ti/SiO₂/Si 上先以 3000r/min 匀胶 10s,再以 6000r/min 匀胶 30s 成湿膜。湿膜经 80~150℃干燥 5min,接着经 200~360℃热解脱胶 10min 除去水和大部分有机物,再经 360~550℃烘焙 10min 除去有机物并初步形成仔晶层,冷却后重复以上匀胶、干燥、热解 4 次制得 4 层 Y 掺杂 BST(Y-BST)薄膜,掺杂量为 1mol% (Y:Ti 原子比);最后将薄膜在 700℃空气中晶化得到 Y 掺杂纳米 BST 薄膜。

为了和 Y-BST 薄膜比较,制备了非掺杂 BST(U-BST)薄膜和常规 Sol-Gel 法 BST(N-BST)薄膜。

用 XSAM800 型 X 射线光电子能谱(XPS)、S-530 型扫描电子显微镜(SEM)和 SPI4000 型原子力显微镜(AFM)研究了薄膜的表面结构;用 HP4284A 型 LCR 仪测试了介电性能。

2 实验结果和讨论

图 1 为 BST 薄膜 SEM 形貌。图 1(a)显示改进 Sol-Gel 法非掺杂 BST,即 U-BST 薄膜的表面形貌。该薄膜的前驱液里添加了(PVP:Ti)摩尔比为 0.75% 的 PVP 并在 Pt 电极上形成仔晶层。可见,薄膜表面光滑致密、无裂纹、无缩孔,克服了 N-BST 薄膜的严重裂纹、不光滑、大缩孔、疏松等缺点^[10],但晶界不明显。这主要与 PVP 有关:PVP 是含有氨基的有机聚合物,所含的 C=O 基与溶液中的—OH 基进行分子级氢键合,增强膜的弹性,减小缩孔时应力产生裂纹的可能性。PVP 的热分解温度较高,可以抑制溶液的缩合反应、延缓结构松弛。因此,添加 PVP 能够减小膜的应力,抑制热分解和结晶过程中裂纹的产生,在 Sol-Gel 法厚膜制备中有报道^[11]。这也与仔晶层减小 BST 薄膜和基体之间的界面应力^[12]有关。在 U-BST 前驱液中加入 1mol% 的醋酸钪形成 Y-BST 薄膜,其表面形貌与 U-BST 薄膜类似,但晶界比较明显,说明 Y 掺杂对晶化有利,如图 1(b)所示。这两种薄膜形貌差异从图 2 的 AFM 形貌更能清楚看出。

图 2(a)表明,U-BST 薄膜表面晶粒呈柱状生长,晶粒大小不均匀,相互融合在一起,表面不平整。图 2(b)表明,Y-BST 薄膜的表面较平整,晶粒明显,大小均匀,呈球状生长(如图 2(c))。图 2(d)中标定 Y-BST 薄膜表面晶粒大小约 53nm,粗糙度 R_a 小于 1.3nm,最大高低差 $P-V$ 小于 9nm,如图 2(f)所示。结合图 2(c),Y-BST 薄膜表面晶粒的平均大小与 53nm 接近,但 R_a 增到 3.4nm, $P-V$ 增到近 46nm,均方根粗糙度 R_{MS} 约为 4.6nm,如图 2(e)所示。

图 3 为 U-BST 和 Y-BST 薄膜表面成分的化学态。由图 3(a)可知,每个 Ba3d 峰由 Ba3d^{5/2} 和 Ba3d^{3/2} 姊

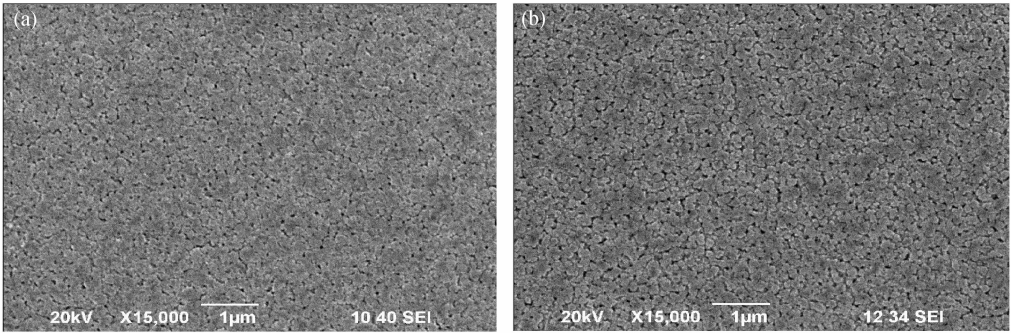


图1 不同 BST 薄膜的 SEM 照片
Fig.1 SEM photographs of BST films
(a) U-BST film and (b) Y-BST film

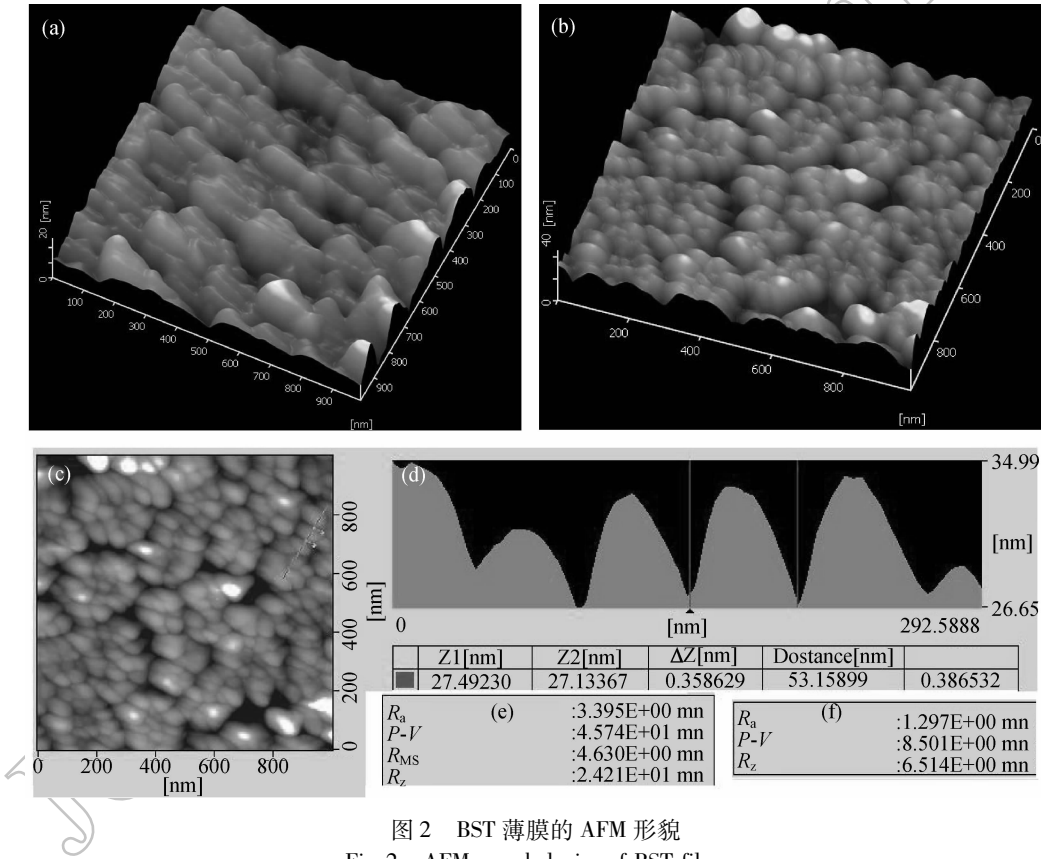


图2 BST 薄膜的 AFM 形貌
Fig.2 AFM morphologies of BST films
(a) U-BST and (b) Y-BST films three dimensional morphologies, (c) Plain morphology for Y-BST film, (d) Magnification of the signed grains in (c), (e) Average roughness for Y – BST film, and (f) Roughness for the signed grains in (d)

妹峰组成,前者处于低结合能,后者处于高结合能. 每个 $Ba3d^{3/2}$ 峰和 $Ba3d^{5/2}$ 峰可分别拟合为“1”峰和“2”峰,“1”峰对应钙钛矿结构,“2”峰对应非钙钛矿结构^[13-16]. 对于 U-BST 薄膜,两个“1”峰分别位于 778.6 和 794.1eV,相距 15.5eV;两个“2”峰分别位于 780.0 和 795.5eV,相距 15.5eV. 对于 Y-BST 薄膜,两个“1”峰位于 778.7 和 793.9eV,相距 15.2eV;两个“2”峰位于 780.1 和 795.1eV,相距 15.0eV. 可见,Y 掺杂减小了 $Ba3d$ 两姊妹峰的间距. 各峰的半高宽 HWHM 都在 $2.03 \pm 0.01\text{eV}$,表明掺杂对其无明显影响. 未掺杂时,两个“2”峰的积分强度和为 41%,即 41% 的 Ba

以非钙钛矿结构形式存在;掺杂后减小到 26% .

图 3(b)为 $Sr3d$ 化学态. 类似地,每个 $Sr3d$ 峰由 $Sr3d^{5/2}$ 和 $Sr3d^{3/2}$ 两姊妹峰组成,相距 1.8eV. 每个 $Sr3d^{3/2}$ 峰和 $Sr3d^{5/2}$ 峰分别拟合“1”峰和“2”峰. “1”峰对应钙钛矿结构,“2”峰对应非钙钛矿结构. 处于低结合能的“1”峰的半高宽为 1.45eV,“2”峰为 1.47 eV;处于高结合能的“1”峰的半高宽为 1.46eV,“2”峰为 1.48eV,则掺杂对半高宽没有明显影响. 未掺杂时,两个“1”峰分别处于 133.3 和 135.1eV,两个“2”峰分别处于 134.0 和 135.8eV;掺杂后,两个“1”峰分别处于 133.1 和 134.9eV,两个“2”峰分别处于 133.9

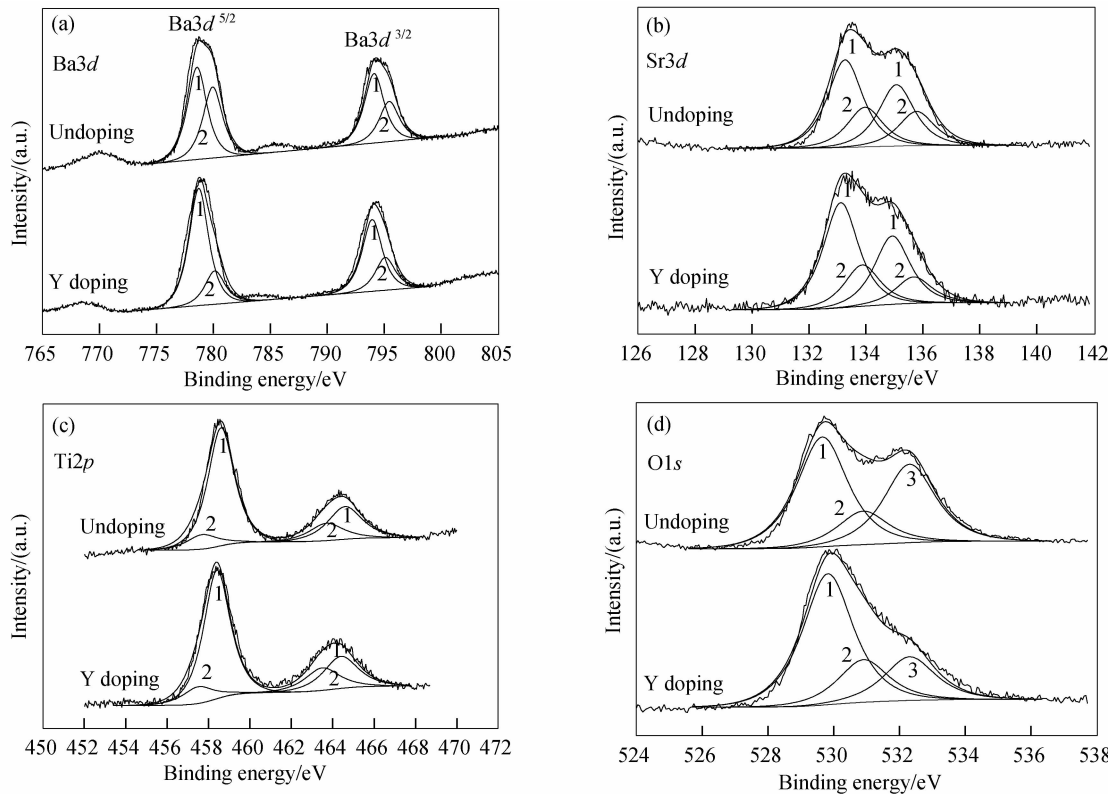


图 3 不同 BST 薄膜表面各元素化学态 XPS 峰位拟合

Fig. 3 Fitted XPS peaks of (a) Ba3d, (b) Sr3d, (c) Ti2p and (d) O1s on the surfaces of BST films

和 135.7 eV, 即掺杂使 Sr3d 的峰位向低结合能移动了 0.2 eV, 这将利于 BST 薄膜漏电流密度减小。各峰强度表明, 未掺杂时有 33% 的 Sr 原子以非钙钛矿结构形式存在, 掺杂后减小到 29%。

比较表明, Y 掺杂使以非钙钛矿结构存在的 Ba 原子减少 15%、Sr 原子减少 4%, 说明 Y 掺杂更有利于非钙钛矿结构中 Ba 原子的减少, 由于 Ba^{2+} 的半径 1.35 Å 大于 Sr^{2+} 的半径 1.13 Å, 从而决定 Ba^{2+} 对掺杂更为敏感。

由图 3(c) 可知, Y 掺杂对 Ti2p 的化学态没有明显影响。Ti2p 峰由处于低结合能的 $Ti2p^{3/2}$ 峰和高结合能的 $Ti2p^{1/2}$ 峰组成。每个 $Ti2p^{3/2}$ 峰和 $Ti2p^{1/2}$ 峰分别分解为“1”峰和“2”峰。“1”峰对应钙钛矿结构, “2”峰对应非钙钛矿结构。未掺杂时, 两个“1”峰分别处于 458.6 和 464.55 eV, 半高宽为 1.51 和 1.95 eV, 而两个“2”峰分别处于 457.7 和 463.65 eV, 半高宽为 1.75 和 1.95 eV, 两个“1”峰或“2”峰相距 5.95 eV, 以非钙钛矿结构存在的 Ti 原子占 22%。掺杂后, 两个“1”峰分别处于 458.4 和 464.4 eV, 两个“2”峰分别处于 457.5 和 463.5 eV, 两个“1”峰或“2”峰相距 6.0 eV, 以非钙钛矿结构存在的 Ti 原子也占 22%。

O1s 峰可拟合为对应钙钛矿结构的“1”峰、对应 Ti_xO_y ($1 \leq x \leq 2, 1 \leq y \leq 3$) 的“2”峰和对应吸附态氧的“3”峰, 后两峰对应非钙钛矿结构中的氧^[13,15], 如

图 3(d) 所示。“2”峰和“3”峰分别位于 530.90 和 532.30 eV, “1”峰和“2”峰的半高宽都为 1.8 eV, “3”峰的半高宽都为 1.82 eV。不掺杂时, “1”峰位于 529.65 eV, 掺杂后位于 529.75 eV。掺杂后“3”峰的强度大幅度减小, 即吸附氧大幅度减少, 这与 Y-BST 薄膜的表面结构显著改善相对应。未掺杂时以非钙钛矿结构存在的 O 原子占 51%, 掺杂后减少到 33%。

由上述化学态可知, BST 薄膜表面结构由钙钛矿结构和非钙钛矿结构组成, 掺杂减少了各元素在非钙钛矿结构中的含量, 进而减少了非钙钛矿结构的含量。

U-BST 和 Y-BST 薄膜表面 Cls 峰对称于 284.6 eV, 即 C 来源于 H/C 污染物, 不是以 CO_3^{2-} 的形式存在, 非钙钛矿结构不是由碳酸盐造成的^[16], 而是由吸附的气体及 H/C 污染物造成的, 该吸附物一方面作为非钙钛矿结构的成分, 另一方面通过裂纹、空洞等通道进行扩散引起薄膜结构疏松。Y-BST 薄膜光滑无裂纹的表面显著减少了吸附物及其扩散通道, 则减少了非钙钛矿结构。

图 4 为非掺杂 BST 薄膜和掺杂 1 mol% Y 的 BST 薄膜在 100 kHz 下的介电性能。由图 4(a) 可知, U-BST 薄膜电容器在零偏压下的电容为 1.12×10^{-9} F, 在 10 V 偏压下的最小电容为 0.95×10^{-9} F, 对应的介电调谐率约为 15%; 零偏压下的介电损耗为 0.0603; 在 -10 ~ 10 V 的介电损耗大于 0.05, -10 V 对应约

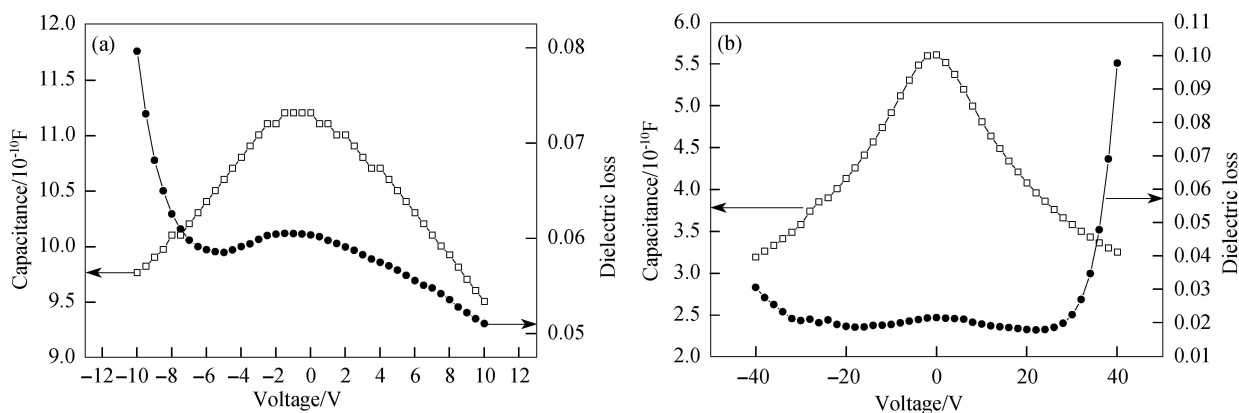


图 4 不同 BST 薄膜电压-电容曲线
Fig. 4 Voltage-capacitance curves of BST films
(a) U-BST film and (b) Y-BST film

0.08 的介电损耗。可见, U-BST 薄膜的介电调谐率低、介电损耗高、耐压能力低。但是, 该性能比 N-BST 薄膜仍有显著提高。N-BST 薄膜由于严重的裂纹和大的缩孔等缺陷, 其介电性能为: 零偏压下的电容为 $0.39 \times 10^{-9} \text{F}$, 10V 偏压下的最小电容为 $0.38 \times 10^{-9} \text{F}$, 对应的介电调谐率不到 3%; 零偏压下的介电损耗近 0.1。因此, 改进 Sol-Gel 工艺对于介电性能的提高具有重要贡献。与 U-BST 薄膜相比, Y-BST 薄膜的介电调谐性能大幅度提高, 如图 4(b) 所示。零偏压下的电容为 $0.56 \times 10^{-9} \text{F}$, -40V 偏压下的电容 $0.32 \times 10^{-9} \text{F}$ 最小, 对应的调谐率约为 43%; 零偏压下的介电损耗为 0.0216; 在 -38 ~ 32V 的介电损耗小于 0.03, 耐压能力明显提高。这与 Y 掺杂显著改善 BST 薄膜的表面结构一致, 特别是与作为钙钛矿 ABO_3 结构 B 位的受主掺杂 Y^{3+} 产生受主缺陷和氧缺位有关。受主缺陷使介电常数减小, 氧缺位中和薄膜在空气中退火产生的表面自由电子, 使漏电流密度降低或使介电损耗减小。

3 结论

通过在溶胶前驱液中添加聚乙烯吡咯烷酮并在底电极 Pt 上形成界面仔晶层, 对 Sol-Gel 法进行了改进, 并以此制备了非掺杂和 Y 掺杂 BST 薄膜, 同时用常规 Sol-Gel 法制备了 BST 薄膜作对比。常规 Sol-Gel 法 BST 薄膜裂纹明显、缩孔多、表面粗糙, 改进 Sol-Gel 法 BST 薄膜明显克服了这些缺点。BST 薄膜表面元素都表现为两种或三种化学态, 一种对应钙钛矿结构, 其余对应非钙钛矿结构。Y 掺杂后, Ba、Sr、Ti 和 O 原子在非钙钛矿结构中的含量分别由非掺杂的 41%、33%、22% 和 51% 变为 26%、29%、22% 和 40%。Y 掺杂 BST 薄膜电容器的介电常数有所减小, 但介电调谐率、介电损耗和耐压范围分别由非掺杂的

15%、0.0603 和 -10 ~ 10V 变为 43%、0.0216 和 -40 ~ 40V。Y 掺杂 BST 薄膜介电性能的改善与表面结构的改善相对应。

参考文献:

[1] Jain M, Majumder S B, Katiyar R S, et al. *Applied Physics Letters*, 2002, **82**(12): 3212-3214.
[2] 杨春霞, 周洪庆, 刘敏, 等. 电子元件与材料, 2004, **23**(9): 6-8.
[3] Liang R H, Dong X L, Chen Y, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **95**(2-3): 222-228.
[4] Chong K B, Kong L B, Chen L F, et al. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(3): 1416-1419.
[5] Ahn K H, Baik S, Kim S S. *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**(5): 2651-2654.
[6] 周歧刚, 翟继卫, 姚熹 (ZHOU Qi-Gang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 520-523.
[7] Wang R V, McIntyre P C, Baniecki J D, et al. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(19): 1-3.
[8] Qin W F, Zhu J, Xiong J, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, **18**(12): 1217-1220.
[9] 付兴华, 王宝娟, 耿浩然, 等. 中国粉体技术, 2005, **11**(5): 1-5.
[10] 廖家轩, 李恩求, 潘笑风, 等. 压电与声光, 2008, **3**(Spl. 1): 38-40.
[11] 王喆垚, 刘建设, 任天令, 等. 半导体学报, 2002, **23**(8): 830-834.
[12] Kil D, Lee B, Joo S. *Thin Solid Films*, 1999, **343-344**(4): 453-456.
[13] Liao Jia-Xuan, Yang Chuan-Ren, Tian Zhong, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**(11): 2473-2479.
[14] Craciun V, Singh R. *Applied Physics Letters*, 2000, **76**(14): 1932-1934.
[15] 唐章东, 杨传仁, 廖家轩, 等 (TANG Zhang-Dong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(3): 713-718.
[16] Fujisaki Y, Shimamoto Y, Matsui Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3): 152-54.