

文章编号: 1000-324X(2004)05-1207-05

BST 类铁电薄膜低温外延层状生长研究

李金隆, 李言荣, 张 鹰, 邓新武, 刘兴钊

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘 要: 利用激光分子束外延技术 (LMBE) 在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 单晶基片上外延生长 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 、 $\text{BaTiO}_3(\text{BTO})$ 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3(\text{BST})$ 铁电薄膜. 通过反射高能电子衍射 (RHEED) 实时监测薄膜生长, 并结合原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜的生长模式. 根据 RHEED 衍射强度振荡曲线及衍射图样的变化确定动态和静态控制最低晶化温度, 发现 STO、BTO、BST 三种铁电薄膜可以分别在 280、330、340°C 的低温下实现外延层状生长.

关 键 词: BST; 铁电薄膜; 低温; 外延生长

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

以 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 为代表的 BST 类铁电薄膜是典型的钙钛矿结构氧化物薄膜, 因其良好的铁电性能被广泛应用于微波、微电子、存储等领域^[1~3]. BST 类铁电薄膜的制备是实现电子器件集成化、纳米化的基础. 迄今, 国内外有关这类 ABO_3 氧化物薄膜的制备方法集中在磁控溅射、脉冲激光、分子束外延、溶胶-凝胶、微波等离子辅助溅射等方法, 但这些方法中大多采用的晶化温度较高 (~600°C), 导致薄膜/电极/基片的界面互扩散, 并且薄膜表面界面不平整, 难以满足微型器件的要求. 同时, 由于在半导体工艺中, 经常需要在集成的器件上制备薄膜, 若生长薄膜的温度过高会对集成的器件产生极为不利的影响, 因此, 针对低温外延生长原子级平整度的 BST 类薄膜的研究具有重要的理论意义和应用价值^[4~6].

2002 年日本 M.Shoji 等人在 Si 基片上利用反射 ECR 辅助溅射法在 300°C 使 STO 薄膜晶化, 但其设备复杂, 成膜条件和生长模式不易控制^[7]. 同年, 日本 K.Shimoyama 等人利用 MBE 方法基于单晶 STO 基片在 370°C 实现了 STO 外延生长, 但由于实验是在超高真空中进行的 (~ 10^{-8} Pa), 薄膜中的氧离子主要通过基片中氧的扩散来弥补, 所以薄膜中的氧含量及分布不均匀^[8].

激光分子束外延及反射式高能电子衍射系统 (LMBE-RHEED) 集中了传统分子束外延和激光淀积技术的主要优点, 在超高真空条件下利用高熔点多元氧化物靶制备的薄膜, 具有与靶材成分相同的理想化学计量比, 避免了其它沉积薄膜方法所产生的氧含量不足, 成分偏析等现象. 同时 LMBE-RHEED 系统还可以原位观测薄膜生长, 并在原子尺度上控制膜层的生长, 因此可以外延生长出性能良好的薄膜.

本文利用 LMBE-RHEED 系统通过优化工艺条件在 280、330、340°C 的低温下实现了

收稿日期: 2003-07-28, 收到修改稿日期: 2003-09-10

作者简介: 李金隆 (1978-), 男, 博士研究生. E-mail: li-jinlong@163.com

STO、BTO、BST 三种铁电薄膜的外延二维生长,这是目前报道的最低外延温度.

2 实验方法

采用 $\text{SrTiO}_3(100)$ 单晶基片,利用 LMBE-RHEED 系统对在不同工艺条件下生长的薄膜进行实时监测,通过 RHEED 采用定时拍取衍射图像的方式,对衍射图像进行实时采样,建立衍射图像数据库,经计算机处理和比较,得到的衍射图样及强度振荡曲线,以此研究分析铁电薄膜的生长.同时通过日本 SEIKO 仪器公司生产的 SPA-300HV 型原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜的表面结构.

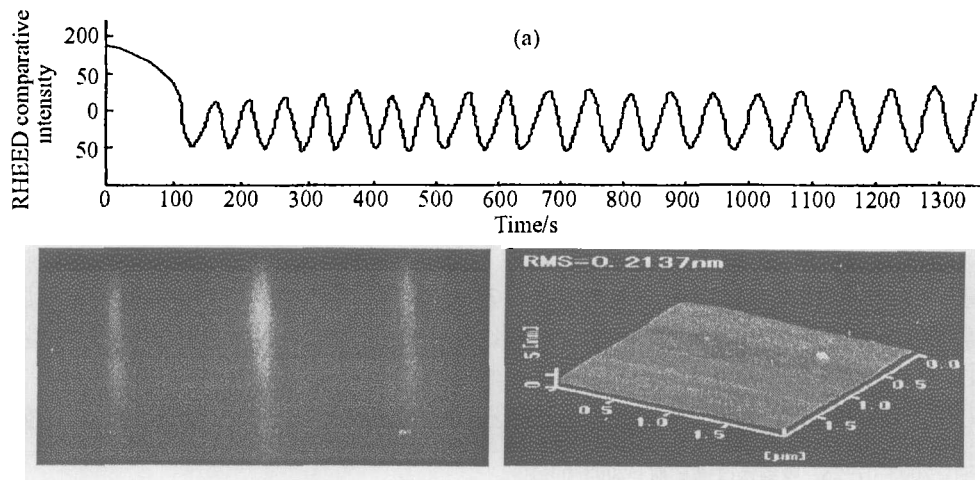
采用沈阳中科仪公司生产的 LMBE-RHEED 系统及德国 LAMBDA PHYSIK 公司生产的 COMPLEX-201 型 KrF 准分子激光器 ($\lambda=256\text{nm}$). 实验中激光脉冲能量 $50\sim 100\text{mJ}$, 频率 $1\sim 5\text{Hz}$, 真空度 10^{-5}Pa , 基片加热温度 $270\sim 650^\circ\text{C}$, 成膜速率 $0.06\sim 0.16\text{\AA/s}$, 薄膜总厚度 $50\sim 100\text{nm}$. 实验中通过连接在基片容器背部的热电耦对基片温度进行监测,误差: $\pm 5^\circ\text{C}$. 选取 $\text{SrTiO}_3(100)$ 单晶、 $\text{BaTiO}_3(100)$ 单晶, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 多晶作为靶材.

实验中,在最佳成膜温度条件下镀膜一段时间后,根据振荡周期计算成膜速率,同时停止镀膜.分阶段降低温度,待长时间温度稳定后保持其它条件不变继续镀膜;并不断继续该过程,直到在一定温度条件下新镀薄膜为无定形结构(无结晶)为止;完成这一步骤后开始准静态升温,直到在一定温度下表面重新恢复到结晶状态为止.实验过程中通过 RHEED 不间断实时监测薄膜生长及变化,以此研究铁电薄膜生长.在实验中定义:在成膜过程中能保持结晶,不出现无定形结构的最低温度为动态最低生长温度;在对无定形表面进行热处理过程中,使表面出现初始结晶现象的最低温度为静态最低生长温度.

3 结果和讨论

3.1 生长模式的确定

当沉积温度为 540°C 时,在 0.08\AA/s 低沉积速率下,在同质外延生长 SrTiO_3 薄膜过程中经过 RHEED 分析表明,薄膜表面衍射图像呈条纹状,且衍射强度曲线呈现无衰减周期性振荡变化,表明薄膜是以层状生长模式进行,AFM 分析具有原子级平整度的单晶,薄膜表面粗糙度均方根 $\text{RMS}=0.2137\text{nm}$,如图 1 中 (a) 所示.



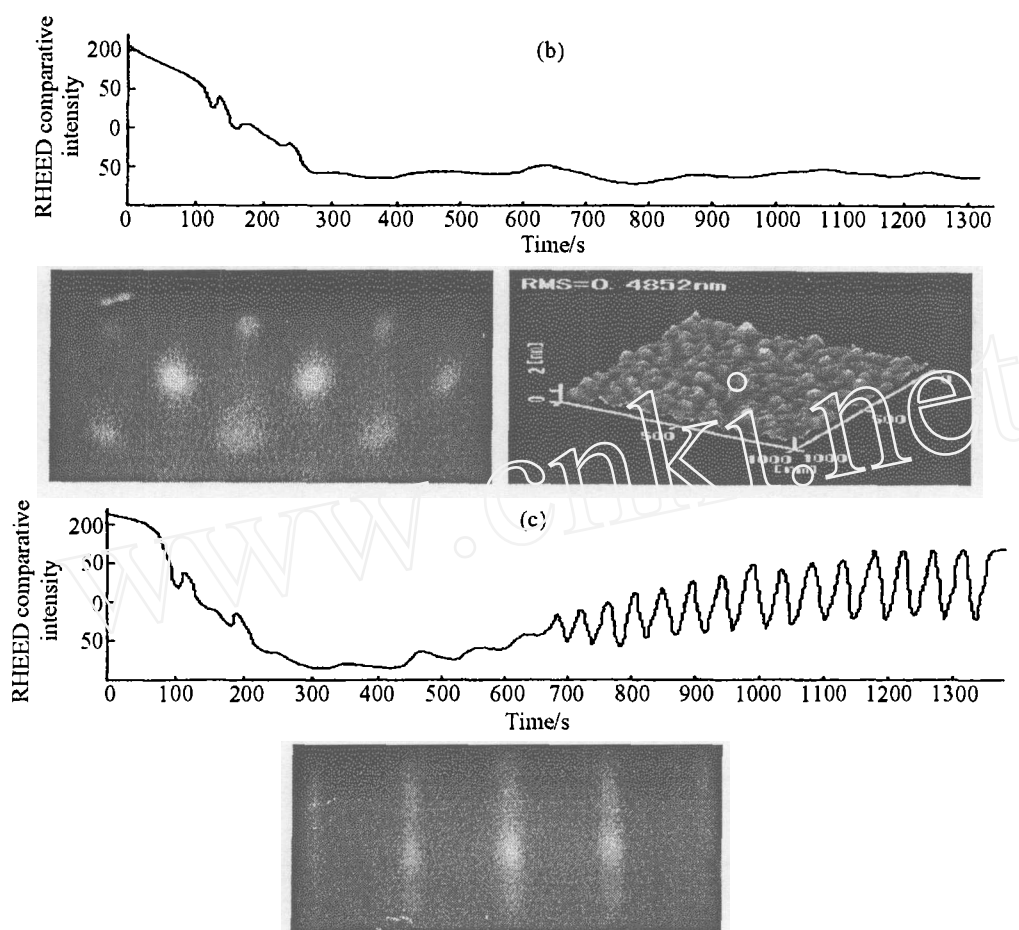


图 1 铁电薄膜外延生长过程的 RHEED 与 AFM 分析

Fig. 1 RHEED intensity oscillations and patterns of ferroelectric thin films during epitaxial growth and AFM images of these films

(a) The intensity oscillations of STO thin films grown in a layer-by-layer growth mode at a deposition rate of 0.05 Å/s , patterns observed at different time and the AFM image of the films;

(b) Intensity oscillations and patterns of STO thin films grown in an island growth model at a deposition rate of 0.16 Å/s and the AFM image of the films;

(c) Intensity oscillations and patterns of BTO thin films grown in a layer-by-layer growth mode at a deposition rate of 0.05 Å/s and the AFM image of the films

保持温度不变, 当沉积速率提高到 0.16 Å/s 时, 由于溅射速率高, 粒子来不及迁移, 产生局部聚集, 薄膜的生长模式由层状生长逐渐变为岛状生长, 在此过程中, 薄膜表面粗糙度增大, $\text{RMS}=0.4852 \text{ nm}$, 衍射图样为点状, 衍射强度曲线迅速衰减下降, 并不再产生周期性振荡, 如图 1 中 (b) 所示. 在 STO 基片上异质外延 BTO、BST 薄膜时 (540°C , 0.08 Å/s), 由于薄膜与基片之间晶格失配度分别为 2.31% 和 1.53% , 所以初始镀膜时表面粗糙度增大, 衍射强度曲线出现衰减振荡下降, 但在生长几个原胞厚度后, 开始出现强度振荡曲线回升, 说明薄膜恢复平整. 在整个过程中一直保持条纹状衍射图样, 表明薄膜始终以层状模式进行生长, 如图 1 中 (c) 所示.

由此表明, 沉积速率对薄膜外延生长模式起调控作用. 当粒子到达基片表面时, 粒子以一定扩散速率 V_d 进行扩散, $V_d = A \exp(-E/KT)$, 其中, A : 扩散系数, E : 粒子迁移能,

k : 常数, T : 绝对温度. 可见, 当温度保持不变时, V_d 亦保持恒定. 在低沉积速率下, 粒子在基片表面可以进行有效地扩散, 薄膜容易实现层状外延生长; 而在高的沉积速率下, 沉积在基片表面的粒子量会逐渐趋于饱和, 粒子迁移距离减小, 不能进行及时的扩散, 由此表面产生大量的小岛, 随着薄膜沉积时间的增加, 薄膜按岛状模式生长.

3.2 最低生长温度分析

保持沉积速率为 0.08 \AA/s 不变, 在 540°C 温度条件下, 同质外延生长 SrTiO_3 薄膜, 得到清晰的衍射条纹状和周期性振荡衍射强度曲线. 此时开始分阶段逐渐降低温度至 280°C , 在此过程中发现衍射条纹随之变暗, 但始终保持条纹状衍射图样, 同时衍射强度曲线仍周期性振荡变化而振荡幅度明显减小. 当温度低于 280°C 时, 薄膜所有晶向的衍射条纹逐渐全部消失, 说明薄膜表面已成为无定形结构. 整个过程中未发现衍射斑点出现, 表明在整个过程中薄膜没有出现岛状生长, 而是直接由层状生长转化为无定形生长. 以上过程如图 2 中 (a)、(b)、(c) 所示.

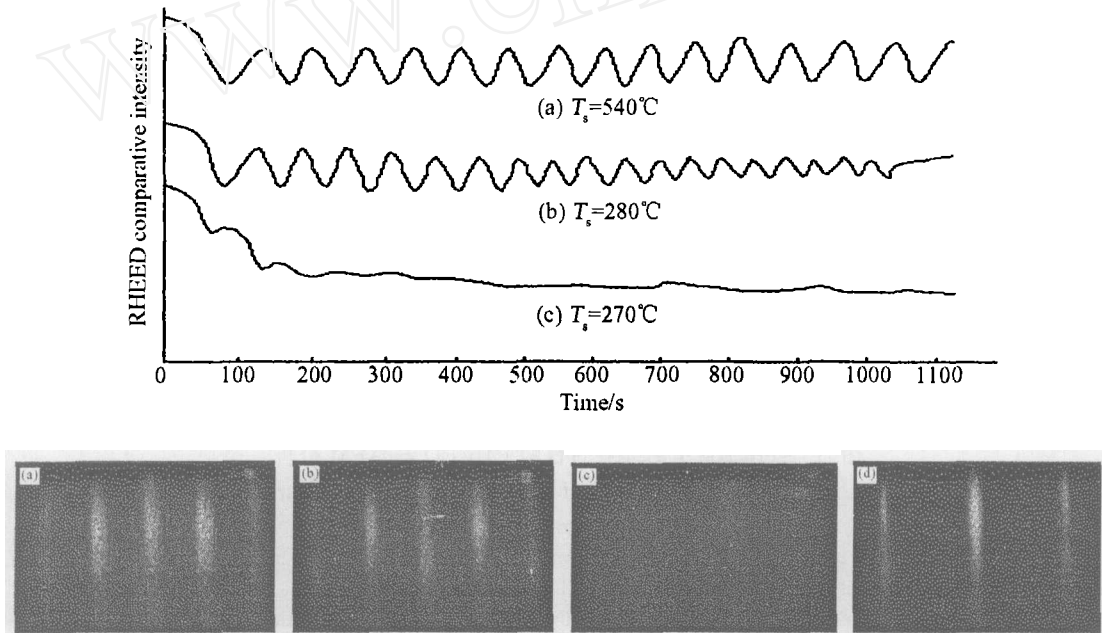


图 2 不同衬底温度下生长的 STO 同质外延膜的 RHEED 衍射强度振荡曲线和衍射条纹的变化规律
Fig. 2 RHEED intensity oscillations and patterns for homoepitaxial growth of STO thin films at various substrate temperatures

(a) STO thin films grown at 540°C ; (b) STO thin films grown at 280°C ;
(c) STO thin films grown at 270°C ; (d) Sample (c) annealed at 370°C

由实验可以得出, 生长温度对薄膜结晶生长起关键作用. 由于沉积到基片上的流体粒子进入晶格形成晶体时, 需要达到临界迁移激活能 E_0 , 而粒子迁移激活能 E 主要来源于粒子本身的动能 E_d 和生长环境热能 E_t (基片加热), 即 $E = E_d + E_t$. 当 E_d 为恒定时, 基片加热温度越高, E_t 越高, 粒子激活能 E 越高, $E > E_0$ 时, 粒子进入晶格形成结晶. 保持沉积粒子动能不变, 降低基片温度, E_t 随之减小, 粒子的表面流动性降低, 当 $E < E_0$ 时, 粒子具有的迁移能不足以维持其进入恰当的晶格位置进行结晶生长, 因此呈现出无定型生长.

在实验中, 对刚形成的无定形薄膜停止镀膜, 然后进行升温热处理, 在 370°C 时薄膜表面重新出现衍射条纹, 见图 2 中 (d). 衍射条纹的出现表明无定形薄膜在热处理过程中

又恢复到定向结晶的层状生长. 由此可知, 对于同质外延生长的 SrTiO_3 薄膜, 其动态最低生长温度在 280°C , 而静态最低生长温度在 370°C . 同样在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 单晶基片上异质外延 BaTiO_3 、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜, 观察到类似以上现象的变化规律. 实验中得到 BaTiO_3 动态最低生长温度为 330°C , 静态最低生长温度 370°C ; $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 动态最低生长温度为 340°C , 静态最低生长温度 410°C . 因此, 三种铁电薄膜保持层状生长的晶化温度从低到高的排序为: $\text{STO} < \text{BTO} < \text{BST}$.

4 结论

1. 在低沉积速率条件下 ($\sim 0.08 \text{Å/s}$) BST 类铁电薄膜容易以层状生长模式外延生长, 其表面平整度在原子量级; 在高沉积速率条件下 ($\sim 0.16 \text{Å/s}$) 生长的 BST 类薄膜容易以岛状生长模式进行生长, 表面粗糙度较大.

2. 通过优化工艺条件分别在 280°C 、 330°C 、 340°C 的低温下能够实现 STO、BTO、BST 三种铁电薄膜的二维层状外延生长.

参考文献

- [1] Bouzehouane K, Woodall P, Marcihac B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (1): 109-111.
- [2] Konofaos N, Evangelou E K, Wang Z C, et al. *J. Non-crystalline Solids*, 2002, **303**: 185-189.
- [3] Tsai M S, Tseng T Y. *J. Phys. D.*, 1999, **32**: 2141-2145.
- [4] Tian H Y, Luo W G, Pu X H, et al. *Solid State Communications*, 2001, **117**: 315-319.
- [5] Silvan M M, Cobas L F, Palma R J M, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **151-152**: 118-121.
- [6] Wang Z C, Veronika K, Ulf H, et al. *Philosophical Magazine B*, 2002, **82** (8): 891-903.
- [7] Shoji M, So B, Ken N. *J. J. Vacuum Society*, 2002, **45** (2): 90-96.
- [8] Kazuo S, Masahiro K, Akira U, et al. *Jpn J Appl. Phys.*, 2002, **41** (3): 269-271.

Epitaxial Layer-by-Layer Growth of BST Series Ferroelectric Thin Films at Low Temperature

LI Jin-Long, LI Yan-Rong, ZHANG Ying, DENG Xin-Wu, LIU Xing-Zhao

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronics Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: SrTiO_3 (STO), BaTiO_3 (BTO) and $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) ferroelectric thin films were grown epitaxially on $\text{SrTiO}_3(100)$ single crystal substrates by the laser molecular beam epitaxy (LMBE) method. The growth of the thin films was *in-situ* monitored with reflective high energy electron diffraction (RHEED). By using atomic force microscopy (AFM) and RHEED the growth modes were investigated. With the observation of the varieties of the RHEED intensity oscillations and the diffraction patterns the dynamic and the static crystallization temperature was controlled and confirmed, the epitaxial growth of STO, BTO and BST thin films in layer-by-layer mode was performed at temperatures of 280°C , 330°C and 340°C , respectively.

Key words BST; ferroelectric thin films; low temperature; epitaxial growth