

# 射频磁控溅射法制备(100)择优取向Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜

谢波玮\*, 李 强, 古宏伟

(北京有色金属研究总院超导材料研究中心, 北京 100088)

摘要: 用射频磁控溅射法在快速热处理过的 Pt/ Ti/ SiO<sub>2</sub>/ Si (100) 基体上制备了 Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> 薄膜。通过引入溅射因子, 在相同工艺条件(高温大功率溅射)下, 对靶材成分进行调整, 使薄膜成分无化学计量比偏离。薄膜成相较未调整前有显著改善, 低角区的衍射杂峰消失。(100) 方向有择优生长, 同体材料及 sol-gel 法制备的 BST 薄膜有明显不同, 研究认为是成分调整后, 薄膜成分无偏离所致。

关键词: 射频磁控溅射; 铁电薄膜; BST

中图分类号: TM25 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2006)03-0407-04

铁电薄膜是当前功能材料研究的热点方向。可以利用铁电薄膜的介电-铁电、自发极化反转、压电、热释电及光电性能, 制备可调微波滤波器<sup>[1]</sup>、红外焦平面探测<sup>[2, 3]</sup>、非挥发随机存储器<sup>[4]</sup>等。尤其是铁电薄膜同硅基大规模集成电路的结合, 又称集成铁电学, 成为铁电研究中最重要的前沿。铁电薄膜的制备技术是制约铁电薄膜应用的关键技术。由于铁电材料一般是复杂氧化物材料, 其薄膜的制备较单一元素及简单氧化物薄膜的制备困难许多, 包括薄膜成相、厚度及成分方面的控制, 都有很大难度, 加上由三维到二维后一些铁电性的改变, 如铁电性的消失<sup>[1]</sup>、相变级数的改变<sup>[5]</sup>及不能忽略的退极化场和界面错配<sup>[6]</sup>, 使薄膜性能较体材料有显著不同, 性能严重退化<sup>[7]</sup>。

溅射法是制备薄膜的一种优良的物理气相沉积方法。设备简单, 所得薄膜性能优良。在制备多元成分薄膜时, 溅射靶材一般按化学式计量比制备。溅射时复杂的物理过程, 如溅射产额不同, 长时间的溅射成分动态平衡, 溅射原子发散角等, 造成薄膜成分同靶材成分有相当大的偏离, 从而偏离所需要的化学计量比, 使薄膜成相无法控制或由于严重的空位缺陷等产生很高的损耗。本论文在其他条件不变的情况下, 通过调整靶材成分, 制备了符合化学计量比的 Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) 薄膜。

## 1 实验

基片采用 Pt/ Ti/ SiO<sub>2</sub>/ Si。SiO<sub>2</sub> 为标准热氧化

工艺制备, Ti (30 nm) 和 Pt (90 nm) 用溅射法制备。最后采用快速热处理工艺在空气中退火, 促进 Pt (111) 方向的择优生长, 消除电极制备过程中产生的应力, 保证在大面积上形成无显微裂纹的薄膜, 也有利于 BST 薄膜的择优取向<sup>[8]</sup>。

薄膜材料选用有优良介电性能的 (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> 材料, 其居里温度与 Ba, Sr 原子比有线性关系, 通过改变 Ba, Sr 原子比例, 可对其居里温度在大范围内进行调节:

$$T_C(\text{BST}) = x T_C(\text{BT}) + (1 - x) T_C(\text{ST})$$

一般 Ba/Sr 为 0.7/0.3 时居里温度在室温范围, 介电常数达到峰值, 适用于红外探测等应用。因此选择 Ba/Sr 比为 0.7/0.3。靶材通过传统陶瓷方法制备。经配粉、球磨、烘干、造粒、压制成型等工艺, 于 1550 °C 下长时间烧结成瓷。调节靶材成分时, 粉料中增加的 Ba 和 Sr 以醋酸盐形式加入。BST 薄膜用射频磁控溅射法制备, 具体工艺参数见表 1。

表 1 溅射制备 BST 工艺参数

Table 1 RF sputtering parameters for BST thin films

背底真空度/ Pa	(5~8) × 10 <sup>-3</sup>
工作真空度/ Pa	1
溅射方式	射频磁控
溅射气体气压比	$p_{\text{Ar}}/p_{\text{O}_2} = 1/1$
基体温度/ °C	550
溅射功率/ W	100
靶基距/ mm	70
时间/ h	4

收稿日期: 2005-02-17; 修订日期: 2005-05-10

作者简介: 谢波玮 (1980-), 男, 山西阳泉人, 硕士; 研究方向: 微波及红外铁电材料

\* 通讯联系人 (E-mail: sinbovin@sina.com)

用 CSPM3000 型原子力显微镜观察薄膜表面形貌,用 APD-10 型 X 射线仪分析了其晶体结构,薄膜成分用 JSM-480 型扫描电镜能谱分析。

## 2 结果

表 2 是成分采用  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  靶材溅射所得薄膜的扫描电镜能谱分析结果。

从中可以看到, Ti Ba Sr 的原子比应当为 1 0.7 0.3,但由于溅射时存在的复杂的物理过程,如溅射产额不同,长时间的溅射成分动态平衡,溅射原子发散角等,造成薄膜中成分同靶材成分有显著偏离。Ti Ba Sr 比例约为 1 0.4 0.25。因此,在制备靶材时,根据成分分析,引入溅射因子,有下列关系:

$$X_{\text{靶材成分}} = X_{\text{薄膜成分}}$$

将表中数据代入,得到 的数值,再代回公式,求出所需薄膜成分对应的靶材成分。按上述方法得:

$$Ba_{Ti} = 0.7$$

$$Sr_{Ti} = 0.625$$

可求得对于  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  的薄膜成分,靶材成分为  $Ba_{1.00}Sr_{0.48}TiO_{3.18}$ 。按此对靶材成分进行调整,相对增加的 Ba 和 Sr 以  $Ba(AC)_2$  及  $Sr(AC)_2$  的形式加入,制备出了 Ba 和 Sr 相对过量、直径 68 mm 的靶材。

表 3 为用此靶材溅射后薄膜的扫描电镜能谱成分分析。从表中数据可看出,薄膜中 Ba, Sr, Ti 的原子比在误差范围内恰好为 0.7 0.3 1。且经过长时间溅射后,薄膜中成分比仍然能够保持不变。这是由于溅射因子也是由未调整成分的靶材经过长时间溅射后所得数据计算所得。靶材成分的人为偏移同溅射造成的成分偏移能够在长时间的溅射中达到平衡,使薄膜成分稳定在所需要的 0.7 0.3 1。

表 2  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  靶材溅射制备的 BST 薄膜 EDAX 成分分析

Table 2 EDAX components analysis of BST thin film prepared from  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  target

元素	质量分数/ %	原子分数/ %
Ti	37.9332	60.1897
Sr	17.3949	15.0888
Ba	44.6719	24.7215

表 3  $Ba_{1.00}Sr_{0.48}TiO_{3.18}$  靶材溅射制备的 BST 薄膜 EDAX 成分分析

Table 3 EDAX components analysis of BST thin film prepared from  $Ba_{1.00}Sr_{0.48}TiO_{3.18}$  target

元素	质量分数/ %	原子分数/ %
Sr	15.15	14.62
Ba	55.98	34.45
Ti	28.87	50.94

图 1 为未调整靶材成分时溅射薄膜的 XRD。可以看到图中 BST(110) 峰最强,其他衍射峰很弱。在 27 附近出现了几个衍射峰。通过成分分析可知薄膜中存在 Ti 过量,因此低角度衍射峰中应当有  $TiO_x$ ,还可能含有  $BaO_x$  或  $SrO_x$ 。其中  $BaO_x$  相一般认为在低能量,如 PLD 低脉冲功率, Sol-Gel 低成相温度下制备薄膜时才出现<sup>[9,10]</sup>。在 550 °C, 100 W 溅射条件时,出现应当是由于靶材成分偏离引起。

图 2 为靶成分调整后薄膜的 XRD 图。可以看出,同图 1 相比 BST 成相有明显改善。除 Pt 的衍射峰外,其他峰为 BST 钙钛矿取向的各衍射峰,无

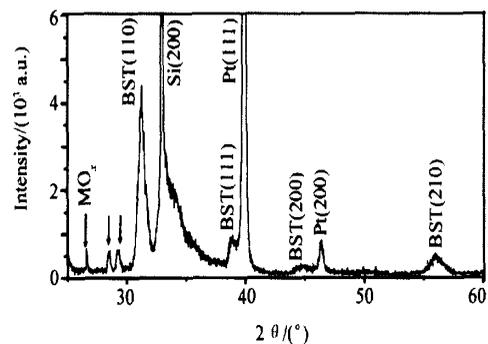


图 1 BST 薄膜 XRD(靶材成分未调整)

Fig. 1 XRD pattern of BST thin film ( $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  target)

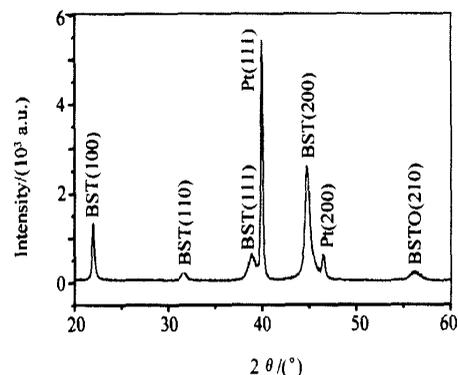


图 2 BST 薄膜 XRD(靶材成分调整后)

Fig. 2 XRD pattern of BST thin film ( $Ba_{1.00}Sr_{0.48}TiO_{3.18}$  target)

低角度的几个衍射杂峰存在, 说明靶材的成分调整基本消除了薄膜的相分离, 同表 3 中的元素比例结果相对应。图 2 中 BST{100} 系列峰为最强峰, 薄膜(110)峰很微弱。这同 BST 陶瓷、用 sol-gel 法制备的 BST 薄膜的衍射峰的(110)峰为最强峰有很大区别。文献[8, 9]中用激光脉冲沉积(PLD)在 Si(100)基片上低氧压(2.6 Pa)下制备的 BST 薄膜也为{100}择优取向。PLD 法制备薄膜, 基本认为不存在薄膜成分同靶成分的偏离问题。因此我们认为溅射法在 Si 上制备 BST 薄膜时, 成分偏离是影响薄膜择优取向的关键因素。如果溅射成分偏离较大

时, 不能在已有的薄膜上继续生长, 而是重新成核生长从而取向杂乱, (110)方向衍射较强, 同 BST 陶瓷材料衍射峰相似。溅射成分无偏离, 则可在原有的薄膜上继续类外延性生长, 产生{100}方向择优取向。Sol-Gel 法制备薄膜时, 最后成相时也为随机成核生长, 因此(111)也是最强峰, 同 BST 陶瓷衍射峰。

图 3 是靶材调整后 BST 薄膜的表面 AFM 形貌。由于采用基体快速热处理工艺, 基体表面无热处理产生的突起等缺陷。膜厚在 500 nm 左右, 表面平整, 起伏在 50 nm 范围。

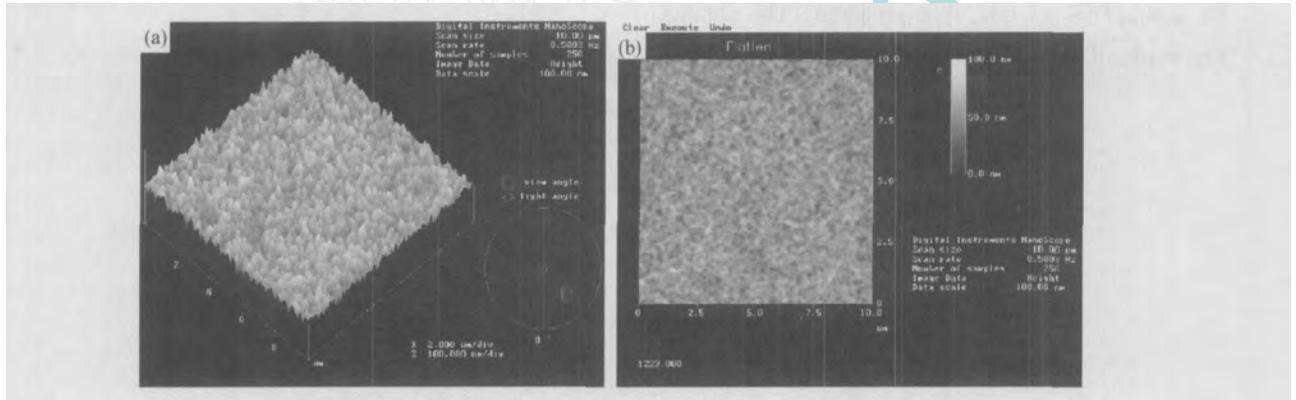


图 3 BST 薄膜表面 AFM 形貌

(a) 表面三维图; (b) 表面二维图

Fig. 3 AFM surface morphologies of BST thin films

### 3 结论

利用射频磁控溅射法制备了 BST 薄膜。对比了溅射靶材成分调整前后薄膜的成分及 XRD 谱图, 结果表明: 经调整靶材成分制备的  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  薄膜符合化学计量比, 结晶良好, 无杂相存在, 有优良的{100}方向择优取向, 同成分调整前的薄膜有明显区别, 认为是成分调整所致。薄膜表面平整, 无显微裂纹、孔洞和突起等其他缺陷, 有利于以后器件的刻蚀制备。

### 参考文献:

- [1] Xi X X, Li H C, Si W D, et al. Oxide thin film for tunable microwave devices [J]. Journal of Electroceramics, 2000, 4(2-3): 393.
- [2] Antoni Rogalski, Infrared detectors: status and trends, Progress in Quantum Electronics, 2003, 27(2-3): 59.
- [3] 谢波玮, 李 弓, 古宏伟. 非制冷红外焦平面阵列用铁电薄膜 [J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 98.
- [4] Hidemi Takasu. Ferroelectric memories and their applications [J]. Microelectronic Engineering, 2001, 59(1-4): 237.
- [5] Yasuhiro Yoneda, Hirofumi Kasatani. Ferroelectric phase transition in  $\text{BaTiO}_3$  films [J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 150 part 2: 1090.
- [6] 朱小红, 周 炜, 胡文斐, 等.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3/\text{YBCO}$  异质薄膜的制备及介电性能的研究 [J]. 功能材料, 2003, 34(2): 179.
- [7] 钟维烈. 铁电体物理学 [M]. 北京: 北京科学出版社, 1998.
- [8] Goux L, Gervais M, Gervais F, et al. Characterization of pulsed laser deposited  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  on Pt-coated silicon substrates [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, 5(2-3): 189.
- [9] Xu Huaping, Zhu Hong, Hashimoto K, et al. Preparation of BST ferroelectric thin film by pulsed laser ablation for dielectric bolometers [J]. Vacuum, 2000, 59(2-3): 628.
- [10] Zhu Hong, Miao Jianmin, Noda Minoru, et al. Preparation of BST ferroelectric thin film by metal organic decomposition for infrared sensor [J]. Sensors and Actuators A, 2004, 110(1-3): 371.

## Preparation of (100) Preferred Orientation $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ Thin Films by RF-Magnetron Sputtering

Xie Bowei<sup>\*</sup>, Li Tao, Gu Hongwei ( *Superconducting Materials Research Center, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China* )

**Abstract :** BST thin films were prepared on Pt/ Ti/  $\text{SiO}_2$ / Si (100) substrates by RF magnetron sputtering. Thin film fabricated from  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  target has component deviations. XRD peaks in low angle region indicate the existence of Ba, Sr or Ti oxides. By introducing sputtering factors, the BST thin films from  $\text{Ba}_{1.00}\text{Sr}_{0.48}\text{TiO}_{3.18}$  target were prepared. The

obtained thin film has Ba/ Sr/ Ti ratio of 0.7/0.3/1. XRD pattern shows higher peaks in {100} orientations and no disordered peaks in low angle region. The preferred {100} orientation is distinguished from the results of BST ceramics and BST thin films made by sol-gel methods reported.

**Key words :** RF magnetron sputtering; BST thin film; component deviation

www.spm.com.cn