

高导电性 BaRuO₃ 薄膜及其脉冲激光沉积

许华平 辛火平 郑立荣 林成鲁

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

顾梅 曹泽淳

(上海大学材料学院, 上海 201800)

提要 钌酸盐是典型的 ABO₃ 型过渡金属氧化物, 具有金属导电性, 其薄膜可作为电极材料用于集成铁电等器件中。分析了 BaRuO₃ 的钙钛矿晶体结构和导电机理, 并利用 ArF 准分子脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 结合后续退火处理, 在 Si(100) 衬底上生长出具有 (110) 取向、室温电阻率约 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 BaRuO₃ 高导电性薄膜, 俄歇能谱 (AES) 和 Rutherford 背散射谱 (RBS) 分析表明: 薄膜 BaRuO₃ 的纯度高、成分均匀性好, BaRuO₃/Si 界面存在扩散过渡层。

关键词 脉冲激光沉积, 过渡金属氧化物, 钌酸盐薄膜

1 引言

理想钙钛矿结构 ABO₃ 型金属氧化物属 Pm3m 空间群, 具有立方对称性, 它由共角 O₆-八面体构成, A 离子占满较大的十四面体间隙, B 离子占据较小的八面体间隙。其中 A, B 可被许多金属离子置换, 形成 ABO₃ 化合物成分的复杂性和结构的多型性, 使其物理性质覆盖了从铁电体、绝缘体(介质)、半导体、导体到超导体的整个电子领域^[1], 这种晶体结构和化学成分上的兼容性与其物理性质的巨大差异将使异质结研究更趋活跃。

过渡金属钌(Ru)位于元素周期表第5周期, 最外层电子结构特征是 (4d⁷5s¹), 与二价金属离子易形成钙钛矿结构或有钙钛矿结构单元特征的 ABO₃ 型复杂钌酸盐氧化物。其中, 最简单而又最重要的 Ru 基三元氧化物有 CaRuO₃、SrRuO₃ 和 BaRuO₃, 它们都有良好的金属导电性(低电阻率和高正温度系数)和高化学稳定性。前两种为四方钙钛矿结构, 将是集成铁电的最佳候选薄膜电极材料之一; 而 BaRuO₃ 呈扭曲的六方钙钛矿结构, 其薄膜可在混成电路中得到应用, 并有望首先研制出新一代高分辨率的高速热印头。

继 Toshiba 公司^[2]于 1986 年报道用 RF-磁控溅射制备成功 BaRuO₃ 薄膜后, 对 ABO₃ 型钌酸盐功能薄膜的研究才逐步展开。然而, 近十年的文献资料显示, 这方面的研究几乎仍是空白, 说明钌酸盐材料还没受到学术界的足够重视。近年来, 开发和研制抗疲劳实用化铁电存储器迫切需要导电氧化物作电极材料, 因此, 与钙钛矿结构铁电薄膜相容的钌基氧化物薄膜电极开始倍受关注。许多文献报道了 RuO₂ 薄膜的制备, Eom^[3] 等利用溅射制成性能良好的 SrRuO₃/

PZT/SrRuO₃ 多层膜铁电异质结。而 PLD 作为沉积氧化物薄膜的最有效工艺尚未用于制备钌酸盐薄膜。本文为开发新型集成铁电器件专用电极材料, 采用 PLD 工艺, 在 Si 片上沉积了 BaRuO₃ 薄膜, 并结合后续热退火, 制成了导电性能良好的 BaRuO₃ 薄膜。

2 BaRuO₃ 的晶体结构和导电机理

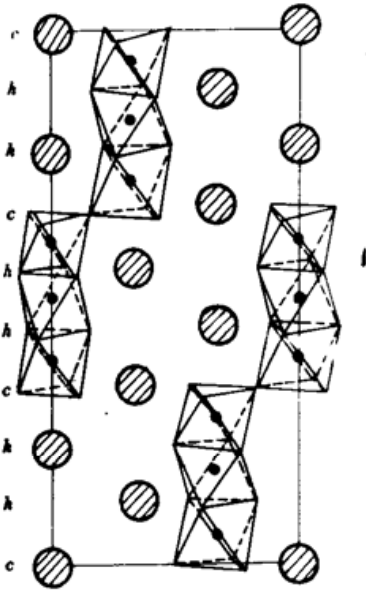


Fig. 1 Cation coordinations of the hexagonal (110) plane of BaRuO₃ and small black circles are Ru; large striped circles are Ba, and c and h represent "cubic" and "hexagonal" layers

2.1 晶体结构

钙钛矿结构钌酸盐 ARuO₃ 型化合物的主要结构基元是 RuO₆ 八面体^[3~6]。这些八面体可与邻近的八面体共享全部六个顶角, 形成如 CaRuO₃、SrRuO₃ 的理想钙钛矿结构。若 RuO₆ 与邻近的八面体共面连接, 将形成图 1 所示的 ABO₃ 型六方结构, 对 BaRuO₃, BaO₃ 层沿六方 c 轴堆积, Ru⁴⁺ 填充 1/4 的八面体空隙, Ba²⁺ 参与 BaO₃ 层的密堆积。不妨用“h”表示六方密排层(相邻层相同), 以“c”代表立方密排层(相邻层不同), 则 BaRuO₃ 可描述成 BaO₃ 层 2/3 六方密堆积, 1/3 立方密堆积, 即 BaO₃ 密堆积层的堆积次序为 chh..., 其重复周期为 9。因此对整个晶体, 只有 1/3 的八面体面共享, 2/3 的 RuO₆ 只在一边共享一个八面体的面, 在另一端则共享顶点, 即有 67% 的氧八面体共面连接。

2.2 导电机理

过渡金属氧化物的金属性导电机理较复杂且各不相同, 目前虽已建立许多模型, 但还没得到很好的解释。其中, Goodenough 模型^[4]认为, 由于 BaRuO₃ 中 Ru—Ru 间产生了金属键作用, 钌离子 t_{2g} 电子的杂化产生聚集 d 状态电子。在 BaRuO₃ 晶体中, 由于 RuO₆ 八面体共面相接, 相邻八面体中的 Ru⁴⁺ 离子间距只有 0.255 nm, 短于 Ru 单质金属的 0.265 nm, 使 Ru—Ru 间相互作用得到加强; 同时, 由于 Ru⁴⁺ 半径较小(约 0.062 nm), 其 4d 轨道电子云的径向伸展足以使其与邻近 Ru⁴⁺ 的电子轨道发生杂化作用, 形成内部能带, 高自旋 d⁴ 电子结构只使能带部分占满。最终形成其金属特征的导电性。

3 实验方法

用分析天平按等摩尔量称取 BaCO₃ 和水合 RuO₂ 粉末, 将其充分混合后在 800 °C 空气中预烧结 12 h, 通过 (RuO₂ + BaCO₃) → BaRuO₃ + CO₂)

反应, 合成 BaRuO₃ 陶瓷片, 粉碎得到 BaRuO₃ 粉末。再以约 80 MPa 载荷压模制成 φ20 mm 的

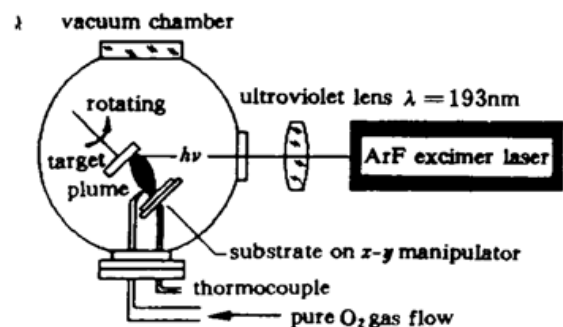


Fig. 2 A schematic diagram of the system for pulsed laser ablation

圆片,并将其置入电阻炉中,在 1300 和 1400 °C 的高温下各烧结 2 h 后取出。制成的靶呈蓝黑色,电阻率约 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在图 2 所示的 PLD 系统上,以波长为 193 nm、能量密度约 $20 \text{ mJ}/\text{mm}^2$ 的 ArF 准分子激光束,以 5 Hz 的脉冲频率,经紫外透镜聚焦入射到真空沉积腔(20 Pa)中的 BaRuO₃ 靶表面,激光作用于靶形成瞬时等离子体,沉积到 p : Si<100>衬底上,控制总脉冲次数达 8000 次,衬底温度分别为 200 °C 和 400 °C,形成一定厚度的 BaRuO₃ 薄膜。试样分两组在 KST-2 快速退火炉上,在空气中进行历时 600 s 不同温度(600 °C, 700 °C 和 800 °C)退火。用 X 射线衍射(XRD)分析薄膜相组成和结晶性,在 Hall 剥层测试系统上测量薄膜室温电阻率,并用 AES 和 RBS 分析其成分深度分布及其成分均匀性。

4 实验结果和分析

图 3 为 BaRuO₃ 靶的 XRD 谱显示,陶瓷靶结晶性良好,呈单相钙钛矿结构,导电性较好,室温电阻率为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,说明其合成和烧结工艺较合适。图 4 和图 5 分别是 200 °C 和 400 °C 沉积膜及其退火处理后的 XRD 谱,在该条件下,沉积状态膜为非晶态,XRD 谱呈非晶包,无任何 BaRuO₃ 的特征峰出现,电学测量呈绝缘性。经退火处理后,薄膜都结晶成具有 <110>取向、高导电性的钙钛矿相。其中,以 400 °C 沉积和 700 °C 退火的结果较好。Hall 测试仪测量其平均电阻率为 $0.004 \Omega \cdot \text{cm}$,比文献[2]报道的还低一个数量级。当然,相同条件下延长退火时间可进一步提高薄膜的结晶质量。因此,把 400 °C 沉积膜在 700 °C 退火 30 min,结果发现电阻率比退火 10 min 的有较大的降低,平均电阻率降为 $0.0024 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

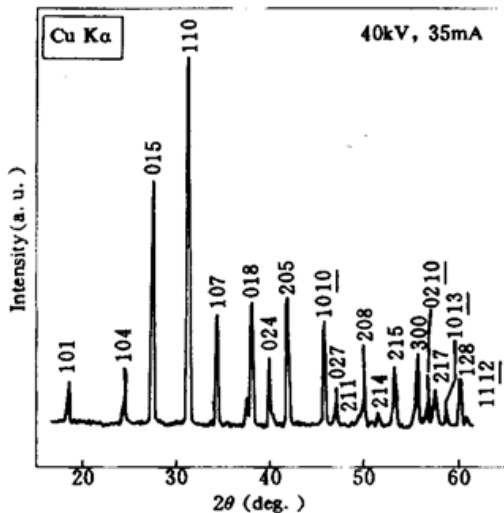


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of a BaRuO₃ ceramic target

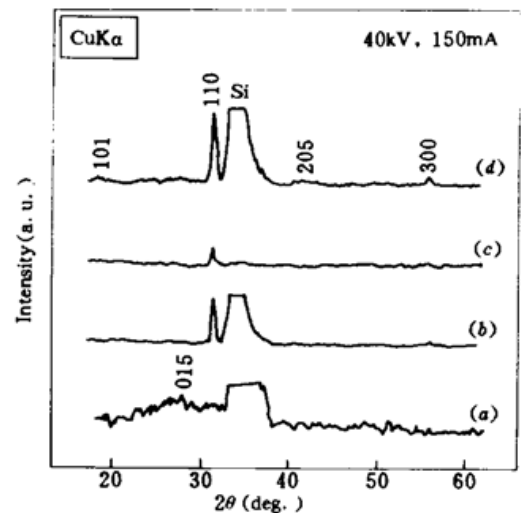


Fig. 4 XRD-patterns of BaRuO₃ thin films on Si<100> deposited at 200 °C (a) and subsequently annealed for 10 min at 600 °C (b), 700 °C (c), and 800 °C (d)

与文献[2]的 RF 磁控溅射结果相比可见:在 Si<100>衬底上生长的 BaRuO₃ 薄膜,虽工艺不同,但薄膜结晶时都倾向于产生 <110>面织构。这可能是因为钙钛矿结构 BaRuO₃ 的 <110>与 Si<100>晶面较匹配。AES 分析得到图 6 的表面微分谱和薄膜成分深度分布,表面没有检测到

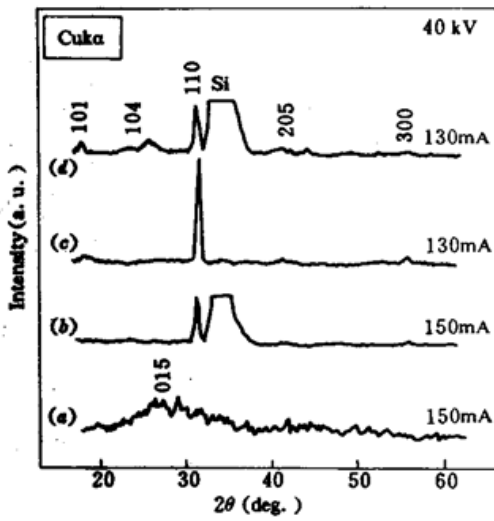


Fig. 5 XRD-patterns of BaRuO₃ thin films on Si(100) deposited at 400 °C (a) and subsequently annealed for 10 min at 600 °C (b), 700 °C (c), and 800 °C (d)

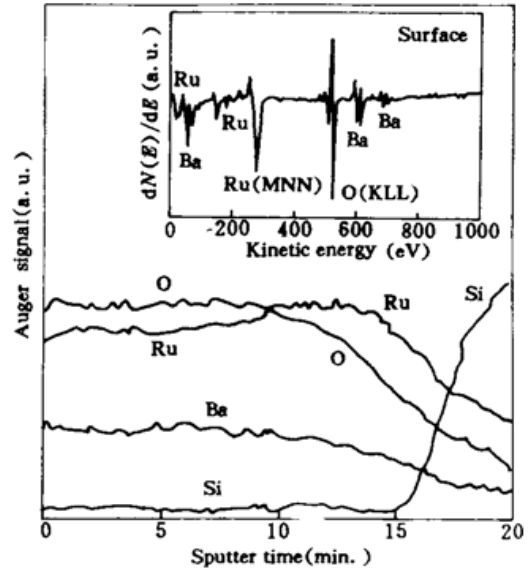


Fig. 4 AES depth profile of BaRuO₃ thin film on Si(100) inserted with its surface spectrum as a function of kinetic energy

Si 信号, Ba, Ru, O 三元素在薄膜区几乎同步变化, BaRuO₃/Si 界面较分明, 界面处 Si 信号的增强与 Si 的氧化和扩散有关。图 7 为 RBS 分析得到的与 AES 一致的结果: 薄膜质量较好, 成分沿深度均匀分布, Si、Ru 信号的缓慢连续变化说明 BaRuO₃/Si 界面可能发生了互扩散。

5 结论

本文利用 PLD 和后继热退火, 成功地在 Si(100) 衬底上制备了高导电性、具有(100)取向的 BaRuO₃ 薄膜。室温电阻率达到 0.0024 Ω·cm, AES 和 RBS 分析都说明膜区成分均匀, 与 Si 衬底的界面处形成了过渡层。结果表明, PLD 将是制备高导电性钌酸盐薄膜的一种极有效工艺, 其工艺优化研究正在进行中。

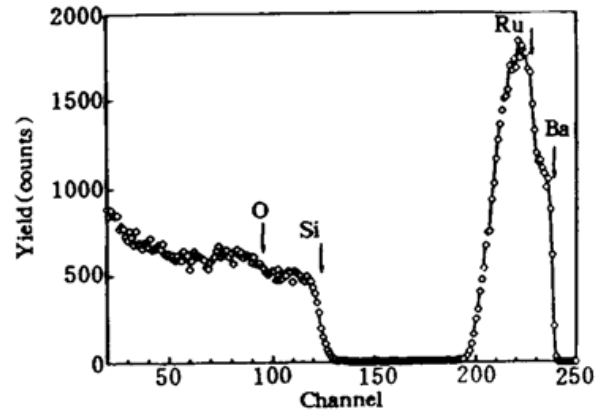


Fig. 7 RBS spectrum of BaRuO₃ thin film on Si(100) deposited at 400 °C and atmospherically annealed at 700 °C for 600 s

参 考 文 献

- 1 W. Bensch, H. W. Schmalte, A. Reller. Structure and Thermomechanical reactivity of CaRuO₃ and SrRuO₃. *Solid State Ionics*, 1990, 43:171~177
- 2 O. Takikawa, H. Hiraki, M. Harata *et al.*. A new BaRuO₃ thin film resistor for high speed thermal printing. in *IEEE Proceedings of 36th Electronic Components Conference*, 1986. 214~217
- 3 C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming *et al.*. Single-crystal epitaxial thin films of isotropic metallic oxides Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ (0 ≤ x ≤ 1). *Science*, 1992, 258:1766~1769
- 4 P. R. Van Loan. Conductive ternary oxides of ruthenium, and their use in thick film resistor glazes. *Ceramic Bulletin*, 1972, 51(3):231~233
- 5 P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward. Crystal structure of barium ruthenium oxide and related compounds. *Inorganic*

Chemistry, 1965, 4(3):306~310

- 6 C. B. Eom, R. B. Van Dover, Julia M. Phillips *et al.*. Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SrRuO₃) isotropic metallic oxide electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 50(13):854~856

Highly Electrical Conductive BaRuO₃ Thin Film and Its Preparation by Pulsed Laser Deposition

Xu Huaping Xin Huoping Zheng Lirong Lin Chenglu

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Gu Mei Cao Zechun

(Faculty of Materials, Shanghai University, Shanghai 201800)

Abstract Ruthenate is a typical complex transition metal oxides of ABO₃ type, which possesses metallic conductivity. Its film can be used as electrode material in integrated ferroelectric devices, etc. In this context, the perovskitic features and conducting mechanisms in BaRuO₃ crystal have been reviewed or analyzed. Perovskite BaRuO₃ thin films of low resistivity (resistivity ranges from 10⁻²~10⁻³ Ω • cm at room temperature) with <110>-orientation have successfully been prepared on Si <100> substrate by ArF excimer pulsed laser deposition (PLD) accompanied with subsequent annealing. Both Auger electron spectroscopy (AES) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) showed that the film was pure and with good compositional homogeneity while there formed an intermediate diffusion layer between BaRuO₃ and Si-substrate.

Key words pulsed laser deposition, transition metal oxides, ruthenate thin film