

室温脉冲激光沉积法合成 $\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜 及其介电性能研究

梁立容, 魏爱香, 莫忠*

中山大学新华学院, 广东 广州 510520

摘要 采用脉冲激光沉积法, 室温条件下在透明导电玻璃衬底上制备了 $\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BErT) 薄膜。研究结果表明, 低沉积氧气压下制备的 BErT 薄膜表面致密, 平整无裂缝, 且呈非晶结构; 当沉积氧气压为 3 Pa 时, BErT 薄膜厚度约为 180 nm, 表现出优秀的介电性能, 即当测试频率为 1 kHz 时, 室温介电常数为 52, 介电损耗为 0.025。同时, BErT 薄膜的介电性能随频率、电压和温度的变化比较稳定, 在可见光区具有较高的透过率。

关键词 激光技术; 薄膜; 脉冲激光沉积; 室温; 介电性能

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0902002

$\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition Technique and Their Dielectric Properties at Room Temperature

Liang Lirong, Wei Aixiang, Mo Zhong*

Xinhua College of Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510520, China

Abstract The $\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BErT) thin films are prepared on the indium-tin-oxide (ITO)-coated glass substrates at room temperature by the pulsed laser deposition technique. The research results show that, the BErT thin film prepared under a low deposition oxygen pressure possesses a dense and uniform surface without cracks, and an amorphous structure. Under a 3 Pa deposition oxygen pressure, the BErT thin film has a thickness of about 180 nm and shows outstanding dielectric characteristics, such as a dielectric constant of 52 at room temperature and a dielectric loss of 0.025 at the test frequency of 1 kHz. Meanwhile, the dielectric properties of the BErT thin film show a relative stability when the frequency, the voltage and the temperature change and also has a relatively high optical transmissivity in the visible light regime.

Key words laser technique; thin films; pulsed laser deposition; room temperature; dielectric properties

OCIS codes 140.3390; 310.6845; 160.4760

1 引言

铁电材料具有铁电、压电、热释电、电光、声光及非线性光学等性质, 被广泛应用于微电子学、光电子学和集成光学等领域^[1-3]。Bi 层状钙钛矿结构铁电薄膜具有良好的铁电性能、较高的居里温度和优秀的耐疲劳特性, 引起了研究人员的广泛关注^[4-7]。然而, 大多数铁电薄膜只有在结晶状态下才表现出良好的铁电、介电和电光等性能, 结晶则需要较高的处理温度(大于 550 °C), 因此, 其在微电子、光电子器

件方面的应用受到一定的限制。一些传统的氧化物(如 SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5)虽然能够在较低的温度下制备, 但是其相对介电常数(分别约为 3.9, 9 和 25)^[8-9]较低。钇稳氧化锆(YSZ)、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) 等非晶薄膜可以在低温(小于 250 °C)或室温下制备, 但分别具有较小的介电常数(分别约为 26.4 和 20.6)^[10-11]。

脉冲激光沉积(PLD)法以其薄膜生长速率快、沉积参数易调, 及适合生长复杂组分薄膜等优点, 已被广泛用于氧化物薄膜材料的制备^[12-13]。文献报道

收稿日期: 2018-03-21; 修回日期: 2018-04-18; 录用日期: 2018-05-07

基金项目: 中山大学新华学院科研基金项目(2017ZD001)、教育部新工科研究与实践项目(2017CXQX001)

* E-mail: mozhong86513@163.com

的在较低的沉积温度(小于 250 °C)下采用 PLD 法制备的 $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ 和 $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ 薄膜具有较高的介电常数,是嵌入式电容器应用的潜在材料^[8-9,14]。

本文利用氟化铷(KrF)准分子激光器,室温条件下在透明导电(ITO)玻璃衬底上合成了 $\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BErT) 非晶薄膜,研究了薄膜的晶体结构、表面形貌以及沉积氧气压、频率、温度对薄膜介电性能的影响。

2 实 验

薄膜制备实验在真空腔中进行,衬底温度为室温,沉积前预抽真空至 10^{-5} Pa,沉积时氧气压分别为 1, 3, 5, 7 Pa。 $\text{Bi}_{3.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷作为靶材, KrF 准分子激光器发射的激光束(波长为 248 nm, 脉冲宽度为 25 ns)用作蒸发加热源,脉冲频率为 5 Hz,激光能量密度选择 3 J/cm^2 ,沉积时间为 60 min。

采用日本理学株式会社 D/MAX 2200 VPC 型 X 射线衍射(XRD)仪分析薄膜的晶体结构。使用日本电子株式会社的 JSM-7000F 场发射扫描电镜(SEM)观察样品的表面形貌和薄膜厚度,其工作电压为 200 kV,照片拍摄时的电压为 10 kV。用美国 Agilent 公司的 HP4284A Precision LCR Meter 测试仪测量介电性能,介电频谱测试时所加的信号偏压为 100 mV。

3 结果和讨论

图 1 所示是 ITO 玻璃衬底上不同沉积氧气压下制备的 BErT 薄膜的 XRD 图。可以发现,在 XRD 图谱中没有明显的钛酸铋的峰,故室温下制备的 BErT 薄膜处于非晶态。已有报道采用 PLD 法

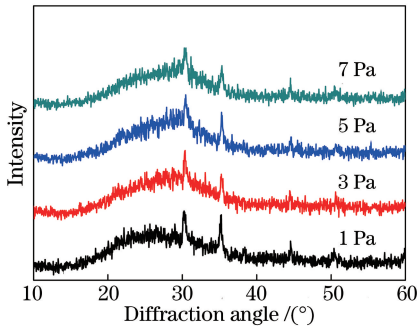


图 1 不同沉积氧气压下制备的 BErT 薄膜 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of BErT thin films prepared under different deposition oxygen pressures

ITO 玻璃衬底上不同沉积氧气压下制备的 BErT 薄膜的 SEM 图如图 2 所示,由图 2 可以看出,在较低的沉积气压(1 Pa, 3 Pa)下,薄膜有平整、致密、无裂缝的表面;随着沉积氧气压的升高,薄膜表面变得粗糙,沉积气压达到 7 Pa 时薄膜表面出现微小裂痕,而这些裂痕将影响薄膜的电学性能。薄膜的表面形貌与沉积过程中粒子到达基片时的能量大小密切相关,当沉积氧气压较小且等离子体定向局域发射时,等离子体与氧气分子的碰撞减少,到达衬底时有足够的动能在衬底表面迁移,从而形成致密的膜。然而,在较高沉积氧气压下,等离子体定向局域扩散过程中有较多的碰撞,损失了大量能量,粒子没有足够的能量在衬底表面迁移到达理想位置,故薄膜表面变得粗糙甚至出现微小裂痕。图 3 展示了沉积氧气压为 3 Pa 时薄膜的截面 SEM 图,可见薄膜厚度均匀,约为 180 nm。

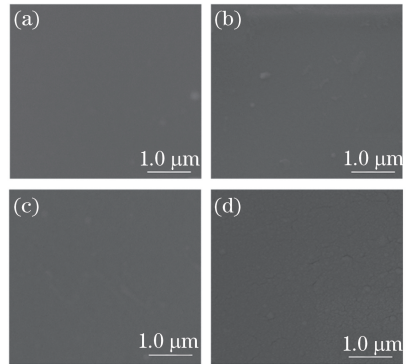


图 2 不同沉积氧气压下制备的 BErT 薄膜 SEM 图。
(a) 1 Pa;(b) 3 Pa;(c) 5 Pa;(d) 7 Pa
Fig. 2 SEM images of BErT thin films prepared under different deposition oxygen pressures.
(a) 1 Pa; (b) 3 Pa; (c) 5 Pa; (d) 7 Pa

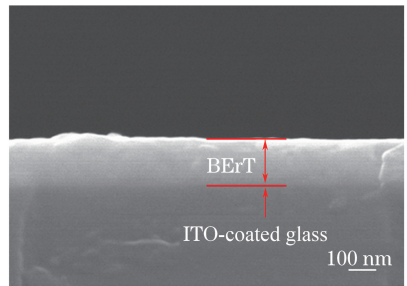


图 3 沉积氧气压为 3 Pa 时的 BErT 薄膜的断面图
Fig. 3 Sectional morphology of BErT thin films deposited under oxygen pressure of 3 Pa

图 4 所示为 BErT 非晶薄膜的室温介电常数和介电损耗随沉积氧气压的变化曲线。由图 4 可知,在较低的沉积氧气压(1 Pa, 3 Pa)下,薄膜有较大的

介电常数和较小的介电损耗,随着沉积氧气压的升高(3 Pa,7 Pa),介电常数减小而介电损耗增大。当沉积氧气压为 3 Pa 时,薄膜表现出最佳的介电性能;测试频率为 1 kHz 时介电常数和介电损耗分别为 52 和 0.025,其介电常数值比 Pt 衬底上 YSZ (约 26.4)和 ITO 玻璃衬底上 BST (约 20.6) 非晶薄膜的介电常数要大^[10-11]。

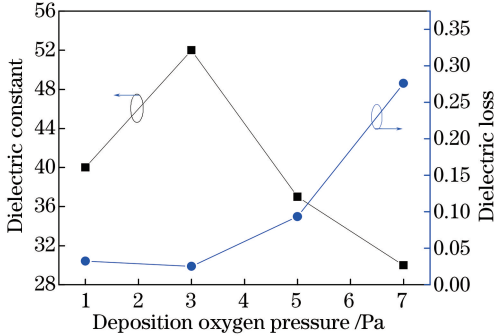


图 4 BErT 薄膜的介电常数和介电损耗随沉积氧气压的变化曲线

Fig. 4 Dielectric constant and dielectric loss of BErT thin films versus deposition oxygen pressure

BErT 具有层状钙钛矿结构,晶体由铋氧层(Bi_2O_2)²⁺与钙钛矿层($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)²⁻沿 *c* 轴堆叠而成,Er³⁺替代 Bi³⁺的位置,TiO₆八面体沿 *a* 轴方向的位移导致了较大的晶格扭曲,因此自发极化沿 *a* 轴方向较大,沿 *c* 轴方向很小。自发极化方向相同的晶胞所组成的电畴影响薄膜的介电性能,结晶质量较好的薄膜具有较大的介电常数,非晶薄膜的介电常数较小,室温 PLD 法制备的 BErT 非晶薄膜具有较大的介电常数,可能是薄膜中存在一些纳米晶粒所致,相似的结果已有文献报道^[9,14]。该结果也表明,沉积氧气压对薄膜的介电性能有较大的影响,可能是沉积过程中氧气压影响到了纳米晶粒的形成和薄膜的致密度。

图 5 所示是沉积氧气压为 3 Pa 时薄膜的介电常数和介电损耗与测试频率的关系曲线,测试在室温下进行。图 5 显示测试频率(100 Hz~100 kHz)增大时,薄膜的介电常数减小而介电损耗增大。1 kHz 频率时薄膜的介电常数和介电损耗随电场强度的变化曲线如图 6 所示。可以看出,薄膜的介电常数和介电损耗在 ±125 kV/cm 的电场作用下非常稳定,介电常数的变化值小于 0.5%。

作为一种理想的电子材料,应当在较宽的温度范围内都具有稳定的性能,因此电容随温度的变化成为研究人员关注的一项指标,常用电容温度系

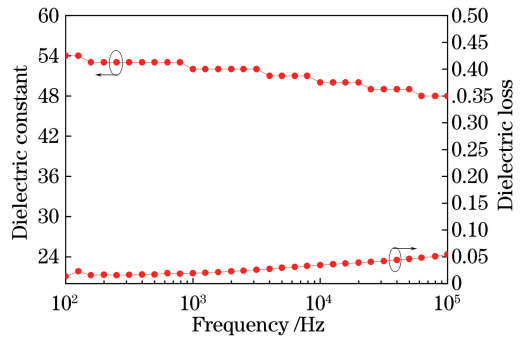


图 5 BErT 薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化
Fig. 5 Dielectric constant and dielectric loss of BErT thin films versus frequency

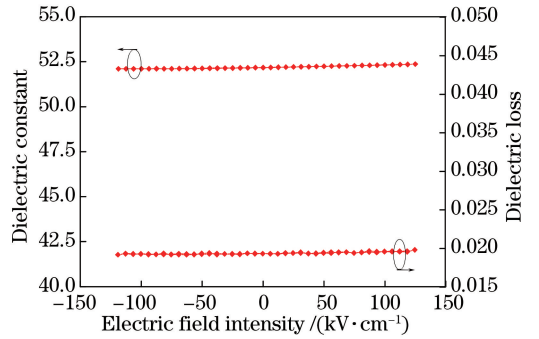


图 6 1 kHz 频率下 BErT 薄膜的介电常数和介电损耗随电场强度的变化
Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of BErT thin films versus electric field intensity at 1 kHz

数^[15]表示,其定义为

$$\alpha_c = \frac{C - C_0}{C_0(T - T_0)} = \frac{\Delta C}{C_0 \Delta T}, \quad (1)$$

式中 C, C_0 分别为 T, T_0 温度下的电容, $\Delta C, \Delta T$ 分别为电容和温度的变化量。根据介电常数与电容率的关系,电容温度系数也可表示为

$$\alpha_c = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0 \Delta T}, \quad (2)$$

式中 $\Delta \epsilon$ 为介电常数的变化量, ϵ_0 为 T_0 温度下的介电常数。

沉积氧气压为 3 Pa 时薄膜的介电常数和介电损耗与温度的关系曲线如图 7 所示。由图 7 可知,薄膜在 -150~100 °C 温度范围内表现出稳定的介电性能,其电容温度系数为 $5.43 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 。非晶结构可能是薄膜的介电性能随温度变化小的原因。

图 8 所示是沉积氧气压为 3 Pa 时透明导电 ITO 玻璃衬底上 BErT 薄膜的光学透过率,同时测试了 ITO 玻璃衬底的透过率。通过计算可知,制备得到的样品在可见光区间(380~780 nm)的平均透过率达到 75% 以上,有望在透明光电器件中得

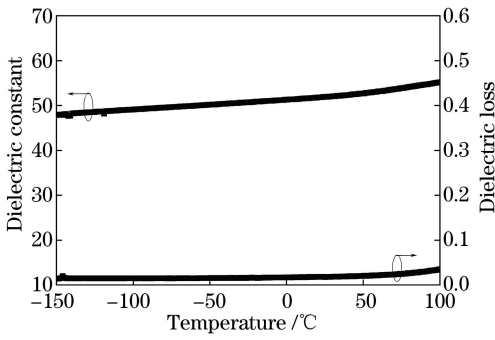


图 7 1 kHz 频率下 BErT 薄膜的介电常数和介电损耗随温度的变化

Fig. 7 Dielectric constant and dielectric loss of BErT thin films versus temperature at frequency of 1 kHz

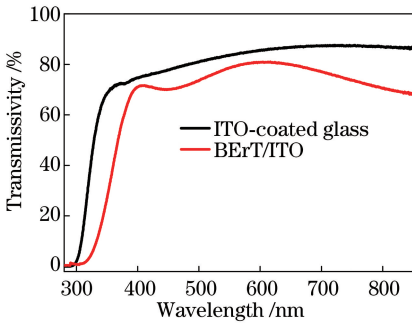


图 8 样品的光学透过率

Fig. 8 Optical transmissivity of sample

应用。

4 结 论

利用 KrF 准分子激光器,控制激光能量密度为 3 J/cm^2 ,脉冲频率为 5 Hz,室温下合成了 BErT 非晶薄膜。薄膜表面比较均匀,厚度约为 180 nm。介电性能测试结果表明,当沉积氧气压为 3 Pa 时, BErT 薄膜的介电常数为 52,且其随测试频率、电场强度和温度的变化较小,介电损耗均低于 0.05。此外,样品在可见光区间的平均透过率达到 75% 以上。结果表明, BErT 薄膜具有良好的介电和光学性质,有望在微电子、集成光电子器件方面得到应用。

参 考 文 献

[1] Park B H, Kang B S, Bu S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. *Nature*, 1999, 401: 682-684.
 [2] Liu Z Y, Fan H Q, Lei S H, *et al.* Duplex structure in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrZrO}_3$ ceramics with temperature-stable dielectric properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 115-122.

[3] Liu Z Y, Fan H Q, Zhao Y W, *et al.* Optical and tunable dielectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(1): 146-151.
 [4] Gao F, Ding G J, Zhou H, *et al.* Bright up-conversion photoluminescence of $\text{Bi}_{4-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(4): 043106.
 [5] Yang B B, Guo M Y, Song D P, *et al.* $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film capacitors for energy storage applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(18): 183903.
 [6] Zhou Y H, Zheng Q G, Yang G, *et al.* *a*-axis oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films deposited on Si(111) by femtosecond laser ablation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(6): 832-836.
 周幼华, 郑启光, 杨光, 等. 飞秒脉冲激光沉积 Si 基 *a* 轴择优取向的钛酸铋铁电薄膜 [J]. *中国激光*, 2006, 33(6): 832-836.
 [7] Zhao Y W, Fan H Q, Dong G Z, *et al.* Enhanced electromechanical properties and conduction behaviors of Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.95}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.05}\text{O}_{12}$ (B = Mg, Zn, Cu) ceramics[J]. *Materials Letters*, 2016, 174: 242-245.
 [8] Park J H, Xian C J, Seong N J, *et al.* Realization of a high capacitance density in $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ pyrochlore thin films deposited directly on polymer substrates for embedded capacitor applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(23): 232910.
 [9] Park J H, Lee W S, Seong N J, *et al.* Bismuth-zinc-niobate embedded capacitors grown at room temperature for printed circuit board applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(19): 192902.
 [10] Zhu J, Liu Z G. Dielectric properties of YSZ high-*k* thin films fabricated at low temperature by pulsed laser deposition [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(26/27): 4297-4301.
 [11] Wang W, Dong G F, Wang L D, *et al.* Pentacene thin-films transistors with sol-gel derived amorphous $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ gate dielectric [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(2): 414-418.
 [12] Liang L R, Wang F, Qiu Z M. Preparation of dielectric $(\text{Bi, Er})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by pulsed laser deposition method and its up-conversion photoluminescence[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(1): 013101.
 梁立容, 王凤, 邱泽敏. 脉冲激光沉积法合成 $(\text{Bi, Er})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 介电薄膜及其上转换发光 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(1): 013101.
 [13] Tong X L, Zheng Q G, Hu S L, *et al.* Pulsed laser two-beam deposition of Mg-doped GaN thin films[J].

- Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(3): 332-336.
童杏林, 郑启光, 胡少六, 等. 脉冲激光双光束沉积掺 Mg 的 GaN 薄膜的研究[J]. 中国激光, 2004, 31(3): 332-336.
- [14] Zhang X H, Ren W, Shi P, *et al.* Structural and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ thin films prepared by pulsed laser deposition at low temperature for embedded capacitor applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(38): 9302-9306.
- [15] Cole M W, Ngo E, Hirsch S, *et al.* The fabrication and material properties of compositionally multilayered $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for realization of temperature insensitive tunable phase shifter devices[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(3): 034104.