

硅片上集成高介电调谐率的柱状纳米晶 BaTiO₃ 铁电薄膜

赵玉垚¹, 欧阳俊^{1,2}

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061; 2. 齐鲁工业大学 (山东省科学院) 化学与化工学院, 济南 250353)

摘要: 钛酸钡(BaTiO₃)具有优异的介电、铁电、压电和热释电等性能, 在微电子机械系统和集成电路领域具有广泛的应用。降低 BaTiO₃ 薄膜的制备温度使其与现有的 CMOS-Si 工艺兼容, 已成为应用研究和技术开发中亟需解决的问题。本研究引入与 BaTiO₃ 晶格常数相匹配的 LaNiO₃ 作为缓冲层, 以调控其薄膜结晶取向, 在单晶 Si(100)基底上 450 °C 溅射制备了结构致密的柱状纳米晶 BaTiO₃ 薄膜。研究表明: 450 °C 溅射温度在保持连续柱状晶结构和(001)择优取向的前提下, 能获得相对较大的柱状晶粒(平均晶粒直径 27 nm), 一定残余应变也有助于其获得较好的铁电和介电性能。剩余极化强度和最大极化强度分别达到了 7 和 43 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该薄膜具有良好的绝缘性, 在 0.8 MV $\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下, 漏电流密度仅为 10⁻⁵ A $\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其相对介电常数 ϵ_r 展现了优异的频率稳定性: 在 1 kHz 时 ϵ_r 为 155, 当测试频率升至 1 MHz, ϵ_r 仅轻微降低至 145。薄膜的介电损耗较小, 约为 0.01~0.03 (1 kHz ~ 1 MHz)。通过电容-电压测试, 该薄膜材料展示出高达 51% 的介电调谐率, 品质因子亦达到 17(@1 MHz)。本研究所获得的 BaTiO₃ 薄膜在介电调谐器件中有着良好的应用前景。

关键词: 硅; BaTiO₃; 铁电薄膜; 柱状纳米晶; 介电调谐率; 品质因子

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Columnar Nanograined BaTiO₃ Ferroelectric Thin Films Integrated on Si with a Sizable Dielectric Tunability

ZHAO Yuyao¹, OUYANG Jun^{1,2}

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structure Evolution and Processing of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract: BaTiO₃ has a wide range of applications in microelectromechanical systems and integrated circuits due to its excellent dielectric, ferroelectric, piezoelectric, and pyroelectric properties. For the applied research and device applications of BaTiO₃ films, reducing its deposition temperature to be compatible with the CMOS-Si technology is an important challenge. Here, with the help of a LaNiO₃ buffer layer which has a closely-matched lattice with BaTiO₃, (001)-textured BaTiO₃ films were sputter-deposited at 450 °C on single crystalline Si(100) substrates, which consist of well-cryotallized, evenly-distributed columnar nanograins with an average grain size of 27 nm. Our result showed that this deposition temperature can maintain the columnar nanograin structure with a relatively large grain size,

收稿日期: 2021-07-13; 收到修改稿日期: 2021-08-25; 网络出版日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(51772175, 11672036); 济南市“新高校 20 条”项目(2021GXRC055, 济南市科技局)

National Natural Science Foundation of China (51772175, 11672036); Jinan “New Universities” 20 Project (2021GXRC055, Science and Technology Bureau of Jinan)

作者简介: 赵玉垚(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: zhaoyuyao920606@163.com

ZHAO Yuyao (1994-), male, PhD candidate. E-mail: zhaoyuyao920606@163.com

通信作者: 欧阳俊, 教授. E-mail: ouyangjun@qlu.edu.cn

OUYANG Jun, professor. E-mail: ouyangjun@qlu.edu.cn

leading to a good ferroelectric performance. In addition, a small residual strain on Si was also helpful to improve its ferroelectric and dielectric properties. The remnant polarization and saturated polarization of these BaTiO₃ films reached 7 and 43 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively, while leakage current densities were as low as $10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at an applied electric field of $0.8\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$. These BaTiO₃ films also displayed excellent frequency stability with a low dielectric loss. The relative dielectric constant was measured to be ~ 155 at 1 kHz, slightly being reduced to ~ 145 after the frequency increased to 1 MHz. Meanwhile, the dielectric loss slightly increased from 0.01 at 1 kHz to 0.03 at 1 MHz. Lastly, through capacitance-voltage (*C-V*) tests, these films exhibited a large dielectric tunability of $\sim 51\%$ and a figure of merit (FOM) of ~ 17 (@1 MHz). These films have a good potential for applications in tunable dielectrics.

Key words: silicon; BaTiO₃; ferroelectric film; columnar nanograins; dielectric tunability; figure of merit

BaTiO₃ 基薄膜具有优异的铁电、介电和压电等性能, 可广泛应用于介电调谐器件、移相器、介电电容器、存储器、能量收集器等电子器件中^[1-5]。本研究着重为介电调谐器件提供研究思路, 该类器件需要尽可能高的介电调谐率和尽可能低的介电损耗, 从而保证器件的高调谐范围、高品质因子(Figure of merit, FOM)以及高信号传输效率^[6-9]。因此, 提高介电调谐率并降低介电损耗成为相关研究的重点。

介电损耗是制约介电调谐器件应用的重要因素, 降低介电损耗是提高调谐效率的关键。两步放电等离子体烧结制备晶粒取向的钙钛矿陶瓷, 然后设计层状结构使其产生位错堆垛, 能有效地消除陶瓷内部的氧空位, 极大提高介电调谐率并有效地控制介电损耗^[10]。另外, 也可对钙钛矿陶瓷进行掺杂, 使其处于多相共存的状态, 易于形成多重极化, 从而使材料的铁电、介电等性能达到综合最优^[11-12]。

近年来, 包括介电调谐器件在内的电子元器件趋向于小型化和集成化。提高薄膜材料的介电调谐率和品质因子已经成为研究的重点。山东大学张伟等^[6]用磁控溅射法在 SrTiO₃ 基底上 700 °C 制备了不同晶体取向的外延 BaTiO₃ 铁电薄膜, 当外延 BaTiO₃ 铁电薄膜取向为(110)时, 介电调谐率和介电损耗均达到最大值。剑桥大学 SANGLE 等^[13]通过对顺电相的 SrTiO₃ 进行掺杂, 在 SrTiO₃ 基底上 750 °C 制备了高四方度的 SrTiO₃-Sm₂O₃ 纳米复合薄膜, 该薄膜具有优异的介电调谐率和品质因子。山东大学郝兰霞等^[14]通过应变调控, 在 600 °C 成功地在 SrTiO₃ 基底上溅射获得了介电调谐性能优异的 (K_{0.5},Na_{0.5})NbO₃ 薄膜。电子科技大学陈宏伟等^[15]讨论了不同晶粒尺寸对 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜介电调谐性能的影响, 并得到如下结论: 在一定的晶粒尺寸范围内, 介电调谐率随着晶粒尺寸的增大而增大。

显然, 调控结晶取向和残余应变, 以及控制晶粒尺寸, 可以优化薄膜的介电调谐率和品质因子。

但是, 该类工作中常用的高热处理温度(>500 °C)和氧化物基底, 与 CMOS-Si 技术不兼容^[16]。为了更好地满足应用要求, 本研究采用 LaNiO₃ 缓冲层, 利用 LaNiO₃ 在低温即可生长为(100)高度取向膜层的优势, 在低温引导 BaTiO₃ 生长为具有柱状纳米晶结构的(00 l)择优取向薄膜^[17]。此外, 在硅上的低温溅射, 又使得 BaTiO₃ 薄膜产生了面内的压缩应变^[17]。结合这些结果, 本研究在低制备温度下在硅基底上获得了柱状纳米晶 BaTiO₃ 铁电薄膜, 其电学性能尤其是介电调谐性能表现优异。

1 实验方法

实验采用中国科学院安徽光学精密机械研究所的 BaTiO₃, LaNiO₃ 陶瓷靶材(直径 $\phi=50\text{ mm}$, 厚度 $t=5\text{ mm}$, 纯度均为 99.99%)以及单晶(100)Si 基片(10 mm \times 10 mm \times 0.5mm)。中诺新材(北京)科技有限公司提供了 Pt, Ti 的金属靶材(直径 $\phi=50\text{ mm}$, 厚度 $t=5\text{ mm}$, 纯度均为 99.99%), 以及 Au 靶材(直径 $\phi=58\text{ mm}$, 厚度 $t=0.2\text{ mm}$, 纯度为 99.99%)。利用磁控溅射法(沈阳科友真空技术有限公司, MS500B 磁控溅射仪)制备了高调谐率、高品质因子的 BaTiO₃ 铁电薄膜。

首先, 单晶 Si(100)基底依次用丙酮、无水乙醇超声清洗, 再用去离子水冲洗后, 高纯氮气吹干, 固定在基片架上并放入腔室中。抽真空至 $2\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 后通入纯 Ar(流量 39 sccm)并调节气压至 2.1 Pa, 在 10 °C/min 的升温速率下, 升温至 300 °C。在 0.3 Pa 气压下镀底电极 Ti \sim 5 min, Pt \sim 15 min, 所得到的电极层厚度为 Ti \sim 10 nm, Pt \sim 130 nm。然后, 调节气压至 2.1 Pa 并以 10 °C/min 升温至 450 °C, 分别通入 Ar、O₂, 流量比为 Ar : O₂=4 : 1, 调节气压至 0.3 Pa。镀 LaNiO₃ 缓冲层 \sim 25 min, 厚度 \sim 80 nm。保持氩氧流

量比不变,调气压至 1.2 Pa, 镀 BaTiO₃ 铁电层~80 min, 控制厚度约为 250 nm。镀膜结束后保持气氛、气压参数不变,保温 15 min 以提高薄膜的晶化质量。在降温过程(降温速率 10 °C/min, 从镀膜温度降至室温)使用无氩气的富氧气氛(氧气流量 40 sccm, 气压 2.5 Pa), 以减少 BaTiO₃ 薄膜内的氧空位, 使其形成高电阻率的 P 型半导体^[18]。500 °C 制备 BaTiO₃ 铁电薄膜的过程与上述过程类似, 在 500 °C 镀 LaNiO₃ 缓冲层和 BaTiO₃ 铁电层, 其他条件均保持一致。所得样品使用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社, Dmax-2500PC, Ni 过滤的 CuK_α 辐射源)进行物相分析。样品经离子减薄后, 使用透射电镜(TEM, 日本电子株式会社, JEM-2010)进行微观结构分析。

为进行电学性能测试, 在样品上镀一层顶电极, 靶材为 Au。利用自制掩模版和小型离子溅射仪(北京中科科仪, SBC-12)在薄膜样品表面上镀了直径为 0.2 mm 的 Au 顶电极阵列。利用铁电综合测试仪(Radiant Precision LC)测试 BaTiO₃ 薄膜室温下的极化(*P-E*)和漏电流(*J-E*)曲线。使用 LCR 精密数字电桥(TH2838H, 同辉电子)在室温下测试样品在不同频率下的介电常数(ϵ_r-f)和介电损耗($\tan\delta-f$)曲线, 以及在不同电场下的介电常数 ϵ_r-E 和介电损耗 $\tan\delta-E$ 曲线。

2 结果与讨论

2.1 BaTiO₃ 薄膜的物相分析

图 1 是对不同温度下获得的 BaTiO₃ 薄膜的物相分析。图 1(a)中, XRD 扫描结果显示, 450 °C/500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜均为四方铁电相并呈现(001)择优取向。由于四方相的极化轴为 *c* 轴, 所以该取向有利于提高 BaTiO₃ 铁电薄膜的极化强度^[19]。图 1(b)

为从图 1(a)中 BaTiO₃/LaNiO₃ (002)/(200)峰附近截取的 XRD 图谱。图 1(b)中 BaTiO₃ 薄膜的(002)峰相对标准峰(黑色虚线)向小角度偏移, 说明其面外 *c* 轴伸长, 由泊松效应可推出面内存在压缩应变, 而且该应变在 450 °C 制备的薄膜中比较大。这是因为基底 Si(100)面和 BaTiO₃(001)面之间, 存在~-4%的初始压缩应变(硅 $a_{[110]}=0.384$ nm, BaTiO₃ $a_{[100]}=0.3994$ nm)。随着镀膜温度升高, 这一应变会在正的热应变和高温应力松弛的共同作用下逐渐变小^[17,20]。根据三维虎克定律, 估算 450 °C/500 °C 制备 BaTiO₃ 薄膜的面内压缩应变分别为-1.2%和-0.5%。薄膜的平均晶粒大小则可根据谢乐公式 $D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$ 估算,

其中, *D* 为平均晶粒尺寸, *K* 为谢乐常数, $K=0.89$, λ 为 X 射线波长, 取 $\lambda=0.154056$ nm, *B* 为衍射峰的半高宽, θ 对应峰的布拉格衍射角。根据该式, 450 °C 制备 BaTiO₃ 薄膜的平均晶粒尺寸为~27 nm, 而 500 °C 制备为~37 nm。这是因为后者的制备温度更接近于理论外延生长温度, 即镀膜的“过冷度”较低, 不利于晶粒形核而有利于晶粒长大^[17,21], 导致 500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜晶粒尺寸较大。而 450 °C 对应较高的“过冷度”, 晶粒的形核速率高于长大速率, 所以薄膜由数量较多的小晶粒组成^[17]。此外, 图 1(b)插图显示, 500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜含有较多的非(001)取向晶粒即(111)以及{110}取向晶粒。

2.2 BaTiO₃ 薄膜的微观结构分析

图 2(a, d)分别是 450 和 500 °C 制备的 BaTiO₃/LaNiO₃/Pt/Ti/Si(100)薄膜异质结构的低倍断面透射电镜图, 其中各层厚度为: Ti~10 nm, Pt~130 nm, 缓冲层 LaNiO₃~80 nm, 铁电层 BaTiO₃~250 nm, 且各层之间的界面清晰明了。在更高放大倍数的图 2(b, c)中, 450 °C 制备的 BaTiO₃ 铁电薄膜中由 LaNiO₃ 缓

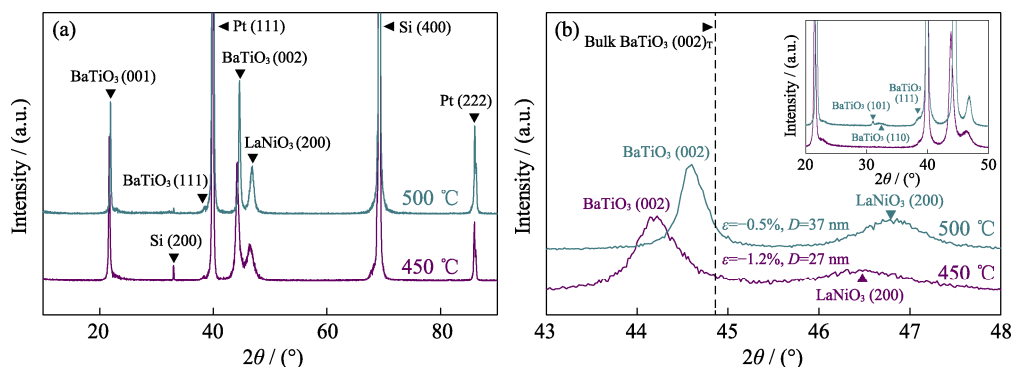


图 1 BaTiO₃ 薄膜的物相结构分析

Fig. 1 Phase structure analyses of BaTiO₃ films

(a) XRD patterns of BaTiO₃ films deposited at different temperatures; (b) Magnified area near BaTiO₃(002)/LaNiO₃(200) peaks from (a) with inset showing XRD patterns over 20°-50° at a low scanning rate (1 °/min)

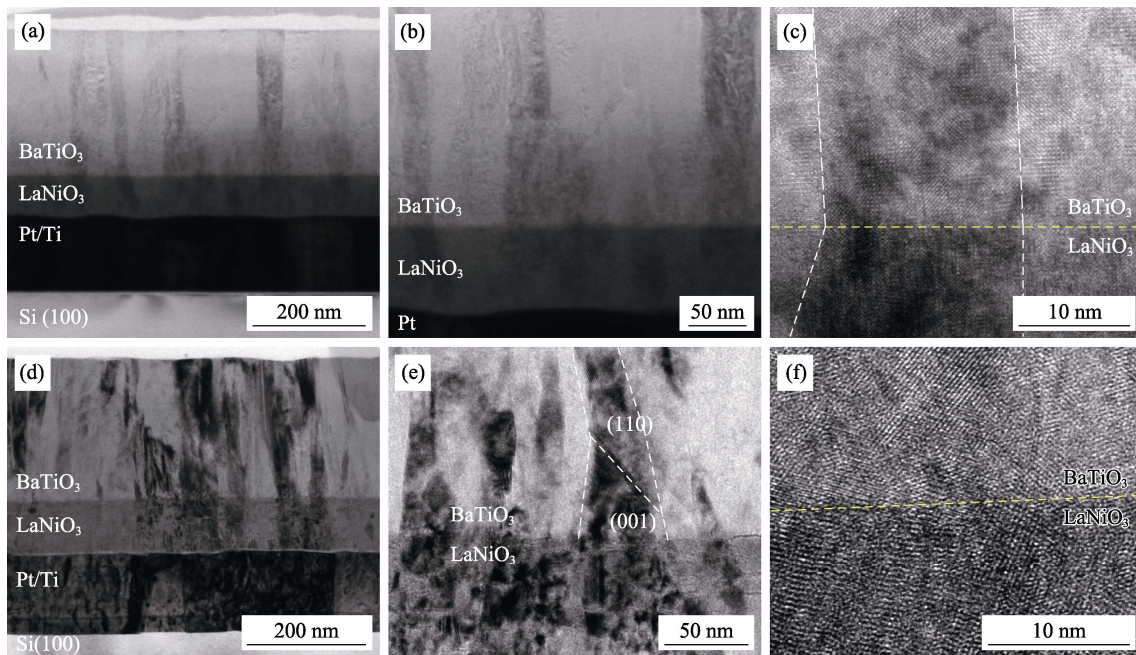


图 2 (a-c) 450 °C 和 (d-f) 500 °C 沉积 BaTiO₃ 薄膜的纳米结构

Fig. 2 Nanostructures of BaTiO₃ films deposited at (a-c) 450 °C and (d-f) 500 °C

(a-c) 450 °C-deposited BaTiO₃ film: (a) Low magnification cross-sectional TEM image; (b) Low-resolution TEM image of the interface between LaNiO₃ and BaTiO₃; (c) High-resolution TEM image of the interface between LaNiO₃ and BaTiO₃ with the yellow dashed line showing the interface of LaNiO₃/BaTiO₃, while the white dashed lines showing a conformally grown BaTiO₃ nanograin from its interface with LaNiO₃. (d-f) 500 °C-deposited BaTiO₃ film: (d) Low magnification cross-sectional TEM image; (e) Low-resolution TEM image of the interface between LaNiO₃ and BaTiO₃; (f) High-resolution TEM image of the interface between LaNiO₃ and BaTiO₃ with the yellow dashed line showing the interface of LaNiO₃/BaTiO₃.

冲层向 BaTiO₃ 铁电层连续生长的柱状纳米晶, 其晶粒直径/尺寸约为 21 nm。而在 500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜中 (图 2(e-f)), 由于较低的镀膜“过冷度”, LaNiO₃ 缓冲层晶粒持续长大且多有连结, 使 BaTiO₃ 层的晶粒异常长大并失去了连续、均匀生长的柱状晶形貌。

2.3 BaTiO₃ 薄膜的电学性能

图 3 中展示了不同制备温度下 BaTiO₃ 铁电薄膜的电学性能, 其结果表明, 柱状晶结构对 BaTiO₃ 薄膜的铁电、介电性能影响显著。在图 3(a)中, 比较了同一电场下 (4 MV·cm⁻¹) 450 °C/500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜的电滞回线 (P - E loop @1 kHz), 由于薄膜具有完整的柱状晶结构和较大的面内压缩应变, 450 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜展示了更好的铁电性: 更大的饱和极化以及更高的回线饱和度。在 $E=4$ MV·cm⁻¹, 450 °C/500 °C 制备的 BaTiO₃ 铁电薄膜的最大极化强度 P_m 分别达到 30 和 19 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。前者的最大极化高于后者, 而且由于 450 °C 制备的薄膜有着连续完整的柱状晶结构和更小的晶粒尺寸, 这导致击穿场 E_b 更大^[22]。当电场增强到 7 MV·cm⁻¹, 450 °C 制备 BaTiO₃ 薄膜的剩余、自发极化强度以及最大极化强度分别达到了 7、21 和 43 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。最大极化强

度 P_m , 包括铁电部分的自发极化贡献 (图 3(a) 中标出), 以及线性介电部分的贡献^[17], 即 $P_m = P_s + \epsilon_0 \epsilon_r' E$, ϵ_r' 为电场 E 下的相对介电常数。图 3(b) 展示了 BaTiO₃ 铁电薄膜的最大极化强度 P_m 、自发极化强度 P_s 以及两者差值 $P_m - P_s$ 随电场的变化曲线, 分别对应总极化强度、铁电极化和介电极化贡献部分。由图中可见, 450 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜, 其自发极化强度稍高于 500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜, 这与 XRD 结果反映的较大的面内压缩应变 (图 1(b)) 相符。在同一电场下, 450 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜还具有更高的线性介电极化 $P_m - P_s$ (对应的介电常数亦更高)。由此可知, 450 °C 薄膜的 P_m 较高, 来源于增强的铁电和介电两部分性能。前者与其应变状态有关 (图 1(b)), 而后者与 Cheng 等^[23] 报道的结果一致, 即柱状晶结构对于提高介电常数具有正面影响: 柱状晶结构越均匀连续, 薄膜的介电常数就越大。更进一步地, 可以通过 $P_m - P_s$ 来计算 BaTiO₃ 薄膜在电场 E 下的相对介电常数 ϵ_r' , 即 $\epsilon_r' = (P_m - P_s) / (\epsilon_0 E)$ 。计算结果见图 4, 与通过电容-电压曲线 (C - V) 得到的介电调制 (即 $\epsilon_r'(E)$ - E) 结果进行直接比较。从图 4(a,b) 对照可见, 这两种方法测得的介电调制结果非常相似。图 3(c) 中比较两类 BaTiO₃ 薄膜的介电常

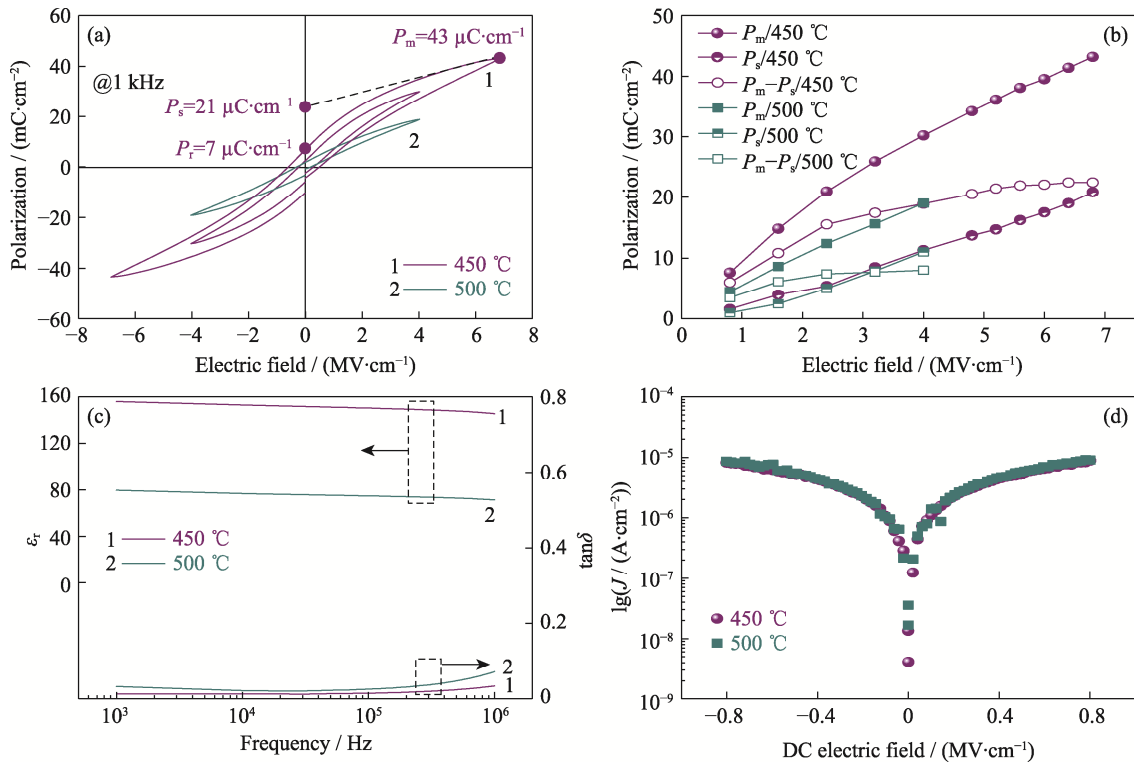


图 3 BaTiO₃ 薄膜的电学性能

Fig. 3 Electrical performance of BaTiO₃ films

(a) Standard P - E hysteresis loops; (b) The maximum polarization (P_m) and self-polarization (P_s), as well as P_m-P_s of the BaTiO₃ films as functions of the applied electric field; (c) Small-field ($V_{pr}=1$ V) dielectric constant and loss tangent as functions of the measuring frequency (ϵ_r - f and $\tan\delta$ - f); (d) Leakage current density vs the applied DC electric field

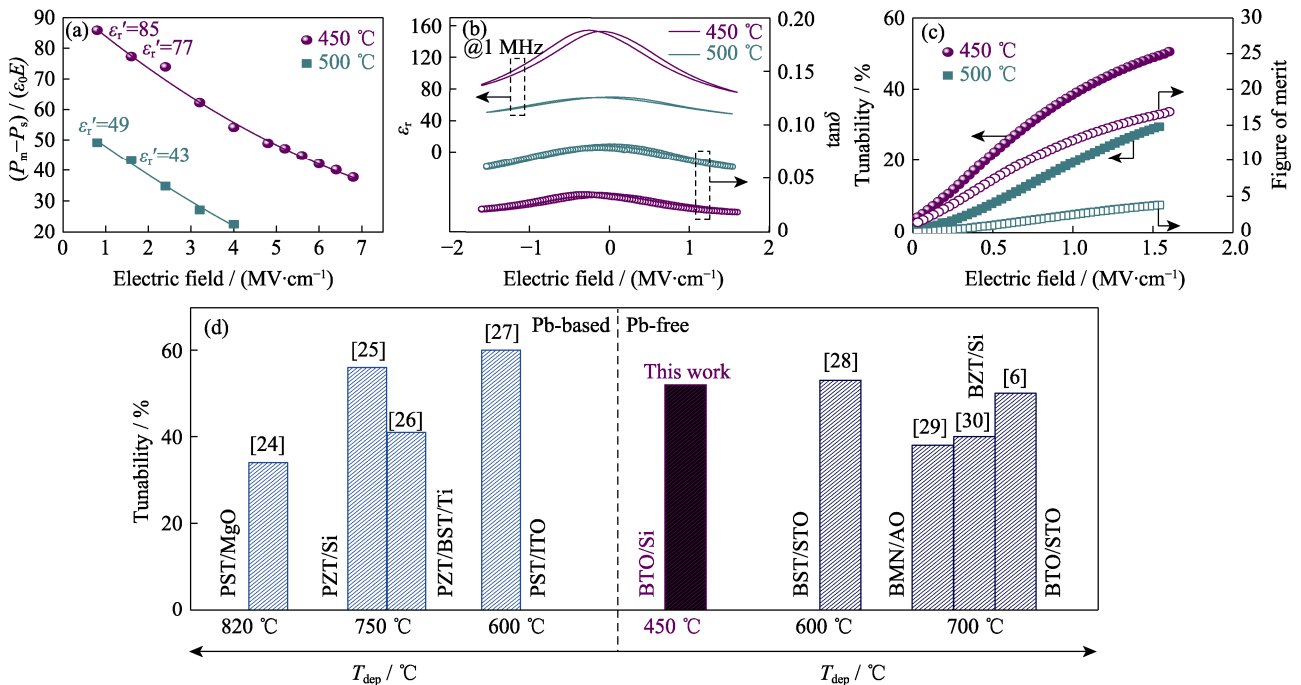


图 4 BaTiO₃ 薄膜的介电调谐性能

Fig. 4 Dielectric tunability performance of the BaTiO₃ films

Dielectric constant (ϵ_r) as a function of E from (a) P - E and (b) C - V test results with loss tangent as a function of E ; (c) Dielectric tunability and figure of merit as functions of E with data points taken from (b); (d) Comparison with other leading ferroelectric films in dielectric tunability and deposition temperature

数和介电损耗(ϵ_r - f 和 $\tan\delta$ - f , $f=1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$, $V_{\text{p-p}}=1\text{ V}$), 在 1 kHz 的测试频率下, 450 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备薄膜的介电常数分别为 155 和 79 , 这是因为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的薄膜具有连续、均匀、(001)择优取向的柱状晶结构, 而在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备 BaTiO₃膜中, 连续、均匀的柱状晶结构被破坏, 沿其厚度方向排布有多个(001)晶粒, 它们之间由非(001)晶粒, 比如(110)(图 2(e))晶粒相连接。这样的结构会导致薄膜介电常数下降^[23]。在 $f=1\text{ kHz}$ 时, 450 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备薄膜的介电损耗分别为 0.01 和 0.03 , 且随测试频率增加到 1 MHz , 介电损耗仅增加到 0.03 和 0.08 。这证明了两种薄膜都具有较好的电学品质, 前者损耗较低的原因与其较低的镀膜温度有关, 即减少了因热激活而产生的缺陷数量。最后, 图 3(d)中展示了两类薄膜的静态漏电流曲线, 由于 450 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度制备的 BaTiO₃薄膜均经历了在富氧气氛中的保温和降温过程, 因此, 两者均为电阻率较高的 P 型半导体^[18], 有利于减小漏电流。在 $800\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下, 两类薄膜的漏电流基本无差别, 均为 $\sim 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.4 BaTiO₃薄膜的介电调谐性能

图 4 为 $450\text{ }^\circ\text{C}/500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 BaTiO₃薄膜的介电调谐性能。由于应变松弛以及失去了连续、均匀的柱状晶形貌, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的薄膜的铁电性降低(图 3(a)), 因此 $\epsilon_r'(E)$ - E 特征曲线呈现较弱的电场响应, 如图 4(b)所示。这与通过电滞回线(P - E)计算得到的 $\epsilon_r'(E)$ - E 关系(图 4(a))一致。在 $1.6\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下($V=40\text{ V}$), 介电调谐率($T=\frac{\epsilon_0-\epsilon_E}{\epsilon_0}\times 100\%$)仅为

29% , 并且因其稍高的介电损耗($\sim 0.08@1\text{ MHz}$), 其品质因子仅为 3.8 。而对于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 BaTiO₃薄膜, 其较强的铁电性导致了介电常数的高电场可调性。如图 4(b)所示, 该薄膜的介电调谐率在 $1.6\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场下达到了 $\sim 51\%$, 并且因其较小的介电损耗($\sim 0.03@1\text{ MHz}$), 其品质因子达到 ~ 17 。图 4(c)总结了这两种薄膜的介电调谐率和品质因子随电场变化的关系。最后, 图 4(d)对比了不同薄膜材料的介电调谐率和沉积温度。铅基薄膜材料具有很高的介电调谐率, 由于环境保护问题, 应用受到了限制。更重要的是, 无论是铅基还是无铅材料, 文献中报道的高介电调谐率工作基本都是在高温处理($\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$)的外延或高度取向薄膜中获得的。本研究的最大特色, 就是与 CMOS-Si 兼容的低温制备工艺下, 获得了可与高温沉积薄膜相媲美的高介电调谐率。本工作使用的材料是非掺杂的钛酸钡, 因此可以预见, 如果使用成分优化的掺杂或固溶钛酸钡材料, 通过本

研究的制备方法获得的薄膜, 可以展现更好的介电调谐性能。

3 结论

本工作引入 LaNiO₃ 缓冲层使 BaTiO₃ 铁电薄膜能够在中低温下溅射生长, 其特征微观结构为(001)择优取向的柱状纳米晶结构。在保证完整柱状晶结构的前提下, 在单晶 Si 基底上 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 生长了铁电性良好的 BaTiO₃ 薄膜。得益于大的自发极化强度以及来自线性介电部分, 最大极化强度 P_m 可达 $\sim 43\text{ }\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该薄膜介电调谐性能优异, 介电调谐率 $\sim 51\%$, 品质因子 $\sim 17(@1.6\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}, 1\text{ MHz})$ 。其介电常数亦具有良好的频率稳定性, 在 $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$ 的频率变化范围内, 介电常数仅下降了 6.4% , 并且介电损耗保持在较低的水平($0.01\sim 0.03$)。本工作制备的 BaTiO₃ 铁电薄膜, 在介电调谐器件领域有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] TAGANTSEV A K, SHERMAN V O, ASTAFIEV K F, *et al.* Ferroelectric materials for microwave tunable applications. *Journal of Electroceramics*, 2003, **11(1/2)**: 5–66.
- [2] MIN H K, KIM T Y, SEUNG E M, *et al.* Microwave properties of Mn doped (Ba_{1-x}, Sr_x)TiO₃ thin films for tunable phase shifter. *Integrated FerroElectrics*, 2004, **66(1)**: 283–289.
- [3] HARIBABU P, MAHESH P, HWANG G T, *et al.* High-performance dielectric ceramic films for energy storage capacitors: progress and outlook. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(42)**: 1803665.
- [4] NIU G, YIN S, SAINT-GIRONS G, *et al.* Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si (001) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application. *Microelectronic Engineering*, 2011, **88(7)**: 1232–1235.
- [5] GAO T, LIAO J J, WANG J S, *et al.* Highly oriented BaTiO₃ film self-assembled using an interfacial strategy and its application as a flexible piezoelectric generator for wind energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(18)**: 9965–9971.
- [6] ZHANG W, CHENG H B, YANG Q, *et al.* Crystallographic orientation dependent dielectric properties of epitaxial BaTiO₃ thin films. *Ceramics International*, 2016, **42(3)**: 4400–4405.
- [7] ZHAO J Y, CHEN H W, WEI M, *et al.* Effects of Bi₂O₃, Sm₂O₃ content on the structure, dielectric properties and dielectric tunability of BaTiO₃ ceramics. *Journal of Materials Science*, 2019, **30(21)**: 19279–19288.
- [8] ZHU C Q, WANG X H, ZHAO Q C, *et al.* Effects of grain size and temperature on the energy storage and dielectric tunability of non-reducible BaTiO₃-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 1142–1148.
- [9] GAO L N, ZHAO J W, YAO X. Low dielectric loss and enhanced tunability of Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃-based thin film by Sol-Gel method. *Ceramics International*, 2008, **34(4)**: 1023–1026.
- [10] ZHANG H F, GIDDEN H, SAUNDERS T G, *et al.* High tunability and low loss in layered perovskite dielectrics through intrinsic

- elimination of oxygen vacancies. *Chemistry of Materials*, 2020, **32(23)**: 10120–10129.
- [11] SREENIVAS P, PRADHAN D, PEREZ W, *et al.* Structure, dielectric tunability, thermal stability and diffuse phase transition behavior of lead free BZT-BCT ceramic capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, **74(3)**: 466–475.
- [12] PENG B L, ZHANG Q, LI X, *et al.* High dielectric tunability, electrostriction strain and electrocaloric strength at a tricritical point of tetragonal, rhombohedral and pseudocubic phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **646(15)**: 597–602.
- [13] SANGLE A L, LEE O J, KURSUMOVIC A, *et al.* Very high commutation quality factor and dielectric tunability in nanocomposite SrTiO₃ thin films with T_c enhanced to >300 °C. *Nanoscale*, 2018, **10(7)**: 2460–2468.
- [14] HAO L X, YANG Y L, HUAN Y, *et al.* Achieving a high dielectric tunability in strain-engineered tetragonal K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ films. *npj Computational Materials*, 2021, **7(1)**: 62.
- [15] CHEN H W, YANG C R, FU C L, *et al.* The size effect of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films on the ferroelectric properties. *Applied Surface Science*, 2006, **252(12)**: 4171–4177.
- [16] GAO Y Q, YUAN M L, SUN X, *et al.* In situ preparation of high quality BaTiO₃ dielectric films on Si at 350–500 °C. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **28(1)**: 337–343.
- [17] ZHAO Y Y, OUYANG J, WANG K, *et al.* Achieving an ultra-high capacitive energy density in ferroelectric films consisting of superfine columnar nanograins. *Energy Storage Materials*, 2021, **39**: 81–88.
- [18] RAYMOND M V, SMYTH D M. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, **57(10)**: 1507–1511.
- [19] CHOI K J, BIEGALSKI M, LI Y L, *et al.* Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science*, 2004, **306(5698)**: 1005–1009.
- [20] WANG K, ZHANG Y, WANG S X, *et al.* High energy performance ferroelectric (Ba,Sr)(Zr,Ti)O₃ film capacitors integrated on Si at 400 °C. *ACS Applied Materials & Interface*, 2021, **13**: 22717–22727.
- [21] MILTON O. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 2002.
- [22] CAI Z M, WANG X H, HONG W, *et al.* Grain-size-dependent dielectric properties in nanograin ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(12)**: 5487–5496.
- [23] CHENG J G, MENG X J, TANG J, *et al.* Effects of individual layer thickness on the structure and electrical properties of Sol-Gel-derived Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films. *Journal of the Ceramic Society*, 2000, **83(10)**: 2616–2618.
- [24] LIU S W, WEAVER J, YUAN Z, *et al.* Ferroelectric (Pb,Sr)TiO₃ epitaxial thin films on (001)MgO for room temperature high-frequency tunable microwave elements. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(14)**: 142905.
- [25] WU Z, ZHOU J, CHEN W, *et al.* Improvement in temperature dependence and dielectric tunability properties of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ thin films using Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ buffer layer. *Applied Surface Science*, 2016, **388**: 579–583.
- [26] DONG H T, JIAN J, LI H F, *et al.* Improved dielectric tunability of PZT/BST multilayer thin films on Ti substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **725**: 54–59.
- [27] ZHENG Z, YAO Y Y, WENG W J, *et al.* High dielectric tunability of (100) oriented Pb_xSr_{1-x}TiO₃ thin film coordinately controlled by dipole activation and phase anisotropy. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110(12)**: 124107.
- [28] TAKEDA K, MURASHI T, HOSHINA T, *et al.* Dielectric tunability and electro-optic effect of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107(7)**: 074105.
- [29] GAO L B, JIANG S W, LI R G. Effect of sputtering pressure on structure and dielectric properties of bismuth magnesium niobate thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2016, **603**: 391–394.
- [30] ZHAI J W, YAO X, ZHANG L Y, *et al.* Dielectric nonlinear characteristics of BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O₃ thin films grown by a Sol-Gel process. *Applied Physics Letters*, 2004, **84(16)**: 3136–3138.