

溶胶-凝胶法制备钡钕钛薄膜及其介电性能研究

朱伟欣¹, 许绍俊², 张 瑶¹, 杨成韬¹, 杨翼晔¹, 周 冬¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054;

2. 川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院, 四川 成都 610054)

摘 要:采用溶胶-凝胶法在 Si(111) 和 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 Ba₄Nd_{9.33}Ti₁₈O₅₄ (BNT) 介质薄膜, 采用 X 线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了不同退火温度对薄膜结构和表面形貌的影响。结果表明当薄膜在 950 °C 下退火 2 h 后具有较好结晶质量的钨青铜结构, 所得到的薄膜表面较为疏松; 通过掺入质量分数为 2% B₂O₃-2SiO₂, 可进一步将 BNT 薄膜的晶化温度降至 900 °C, 且结构致密。介电性能测试表明, 1 MHz 频率下 BNST 薄膜的介电常数为 45, 介电损耗为 1.1%, 30 V 偏压下漏电流密度为 4.13 × 10⁻⁶ A/cm²。

关键词:溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法; BNT 薄膜; 晶化温度; 薄膜结构; 介电性能

中图分类号: TM22 **文献标识码:** A

Preparation and Dielectric Properties of Ba₄Nd_{9.33}Ti₁₈O₅₄ Dielectric Thin Films Processed by Sol-Gel Technique

ZHU Weixin¹, XU Shaojun², ZHANG Yao¹, YANG Chengtao¹, YANG Yixi¹, ZHOU Dong¹

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Geological Exploration & Development Research Institute of CNPC Chuandong Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610054, China)

Abstract: Ba₄Nd_{9.33}Ti₁₈O₅₄ (BNT) thin films were obtained on Si and Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by Sol-Gel technique. The effects of annealing temperature on crystallinity and morphological characteristic were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that a porous and well-crystallized thin film with a tungsten bronze structure was obtained by annealing these films at 950 °C for 2 h. After doped with 2% B₂O₃-2SiO₂, the crystallization temperature was reduced to 900 °C. The dielectric characteristics measurement showed that the dielectric constant and the dielectric loss of the BNT thin films were 45 and 1.1% at 1 MHz frequency, the leakage current density was 4.13 × 10⁻⁶ A/cm² at bias of 30 V.

Key words: Sol-Gel technique; BNT thin films; crystallization temperature; film structure; dielectric properties

0 引言

随着微波通信的迅速发展, 通信设备的小型化和集成化成为微波通信器件发展的主要趋势, 微波介质陶瓷受其尺寸限制, 严重阻碍了微波介质器件的应用, 这导致介质薄膜材料得到了广泛的研究和重视^[1-2]。应用于微波介质器件的材料要求有较高的介电常数 ϵ_r , 较低的介电损耗 $\tan \delta$ 及较低的谐振频率温度系数 τ_f , 而 Ba_{6-3x}Nd_{3+2x}Ti₁₈O₅₄ (BNT) 材料由于符合其性能要求而成为微波介质器件的理想材料并得到了广泛的研究^[3-5]。然而目前文献报道主要集中于 BNT 陶瓷的研究, 对其薄膜的研究^[6]较少, BNT 薄膜有望作为介质薄膜应用于微波通信器件。

Ba_{6-3x}Nd_{3+2x}Ti₁₈O₅₄ 材料具有类质同晶性, 当 x 值发生改变时仍能维持单相钨青铜结构, 但其介电性能会随 x 值发生变化。文献^[4-5]表明, 随着 x 值增大, ϵ_r 和 τ_f 随之降低, 而品质因素 Q 会增加, 当 $x=2/3$ 时, 即组分为 Ba₄Nd_{9.33}Ti₁₈O₅₄ 时其性能最佳^[4-5]。

本文采用溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法^[7]在 Si(111) 和 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上制备 Ba₄Nd_{9.33}Ti₁₈O₅₄ 薄膜。此方法利用柠檬酸、乙二胺四乙酸等为金属络合剂, 并通过乙二醇作为交联剂来促进聚合反应来获得分子级均匀性的金属网络, 该方法具有结晶温度低, 成本低, 设备简单等优点。目前尚未见有关 Sol-Gel 法制备 BNT 薄膜的报道。

本文在溶胶中掺入少量 H₃BO₃-TEOS 溶胶, 这

收稿日期: 2014-09-02

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介: 朱伟欣 (1991-), 男, 江西宜春人, 硕士生, 主要从事介电薄膜的制备及性能研究。

是因为退火生成的 B_2O_3 的熔点较低,可以在退火时生成液相加速晶粒的重排和迁移,从而降低材料的晶化温度,掺入质量比为 2% 的 $B_2O_3-2SiO_2$ (BS) 时效果最佳^[4]。使用本实验室采用磁控溅射生产的 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片最高可承受 950 °C 退火,将薄膜的结晶温度降至 950 °C 以下对薄膜与电极的集成化有重要意义。

1 实验

1.1 BNT 薄膜的制备

本文采用试剂纯度皆为分析纯,乙酸钡 ($Ba(CH_3COO)_2$)、硝酸铌 ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 和钛酸正丁酯 ($Ti(OC_4H_9)_4$) 作为 BNT 的原材料。

首先将钛酸正丁酯缓慢加入柠檬酸溶液中,并在 80 °C 水浴加热中持续搅拌,直至得到澄清透明的溶液,再加入乙二醇作为交联剂以形成金属网络,同时可抑制薄膜开裂,然后在溶液中加入定量的醋酸钡和硝酸铌并搅拌至溶解。最后加入适量的氨水将溶液 pH 调制为 5~6,并加入少量聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 以提高溶液粘度,并降低其表面张力,使薄膜更平整。在另一烧杯中,将 H_3BO_3 溶入用去离子水稀释的硝酸溶液中,缓慢加入等量的正硅酸乙酯 (TEOS),在 60 °C 搅拌 2 h 并陈化 1 d,得到 H_3BO_3 -TEOS 溶胶。在 BNT 溶胶中加入适量的 H_3BO_3 -TEOS 溶胶使退火所得到的 $B_2O_3-2SiO_2$ 与 BNT 薄膜的质量比为 2%。

将所得溶胶旋转涂覆到 Si(111) 基片上 (4 000 r/s, 20 s),经 400 °C 烘干,重复此过程 12 次后在 900~1 050 °C 下退火,形成 BNT 薄膜。

1.2 薄膜性能表征

采用 Bede D1 型 XRD 仪, $CuK\alpha$ 射线,电压为 40 kV,电流 30 mA,分析薄膜结构;采用 FEI 有限公司生产的 Inspect F50 型电子扫描显微镜对表面形貌进行分析;采用安捷伦科技有限公司的 B1505A 型功率器件分析仪和测试探针台对薄膜介电性能进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 BNT 薄膜的物相分析

图 1 为未掺杂和 $w(BS)=2\%$ 的 BNT 薄膜在 Si(111) 基片上 900~1 050 °C 下退火 2 h 后的 XRD 图。由图可看出,薄膜在 900 °C 时峰强较弱,薄膜几乎无定型。将温度升至 950 °C, BNT 相基本生成,但结晶度较低。继续升温至 1 000 °C,所得到的图谱与 JCPDS 卡片的 No. 44-0061 图谱一致,没有其他杂相的生成。1 050 °C 时的图谱与 1 000 °C 时无明显区别, BNT 相基本趋于稳定。然而与未掺杂的

薄膜相比, $w(BS)=2\%$ 的薄膜在 900 °C 下可得结晶度较好的 BNT 相,说明 BS 掺杂对薄膜有较好的助烧效果。

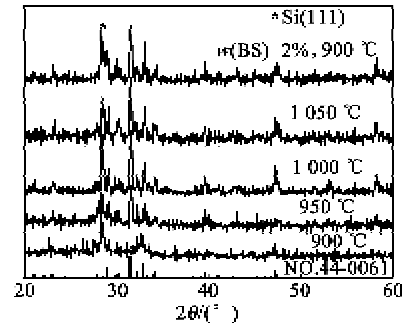


图 1 BNT 薄膜在不同温度退火和 BS 掺杂后的 XRD 图

2.2 BNT 薄膜的表面形貌分析

图 2 为薄膜在 900~1 050 °C 下退火 2 h 后通过 SEM 放大 8 万倍的表面形貌。在 900 °C 时,薄膜存在许多孔洞,晶粒生长的不完整。950 °C 时,晶粒有所融合并长大,但仍存在许多孔洞。1 000 °C 时晶粒进一步融合,薄膜变得平整致密,无孔洞存在。1 050 °C 时晶粒间过度融合,晶粒异常长大,出现了过烧现象。 $w(BS)=2\%$ 的薄膜在 900 °C 时晶粒变得均匀致密,说明 $B_2O_3-2SiO_2$ 掺杂对 BNT 薄膜有较好的助烧作用。

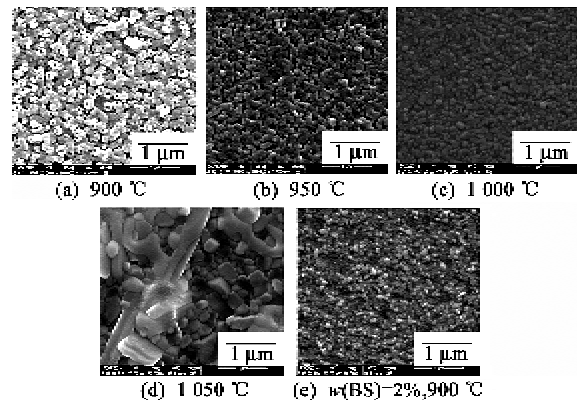


图 2 BNT 薄膜在不同温度下退火和 BS 掺杂后的 SEM 图像

2.3 BNT 薄膜的物相分析

使用 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片将 BS 掺杂的 BNT 薄膜在 900 °C 退火后的薄膜进行介电分析,未掺杂的 BNT 薄膜在 900 °C 退火后由于漏电严重无法进行介电测试。用氢氟酸对部分薄膜表面进行腐蚀以露出底电极,用磁控溅射和掩模板在薄膜表面溅射直径 $\varnothing 0.5$ mm 的金电极使薄膜形成金属-绝缘层-金属 (MIM) 结构。

图 3 为 $w(BS)=2\%$ 的 BNT 薄膜在 1 MHz 下的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随电压 V 的曲线图。薄膜的 $\epsilon_r \approx 45$, $\tan \delta = 1.1\%$ 。介电性能在 30 V 内较稳定。BNT

块材的 $\epsilon_r \approx 80$, 薄膜比块材 ϵ_r 低, 这主要是由于薄膜的晶粒较小, 没有块材致密; 同时, BS 掺杂和薄膜与铂电极之间的热扩散也会影响薄膜的介电性能。

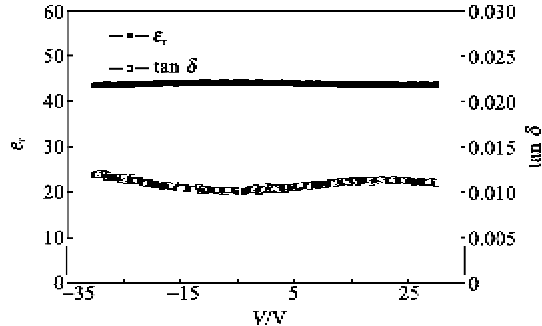


图 3 $\omega(\text{BS})=2\%$ 的 BNT 薄膜的 ϵ_r-V 和 $\tan \delta-V$ 图

图 4 为 BNT 薄膜介电性能随频率 (f) 的关系曲线。在 $f < 50 \text{ kHz}$ 时, 薄膜的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 都较高, 这说明薄膜存在缓慢极化机制, 如弛豫极化和空间电荷极化, 该机制在低频时对薄膜影响较大。在高于 50 kHz 时, 介电性能随频率改变较小, 此时极化机制以离子位移极化为主。 $f > 100 \text{ kHz}$ 后, 薄膜的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 都随 f 都趋于稳定, 两者规律较类似。

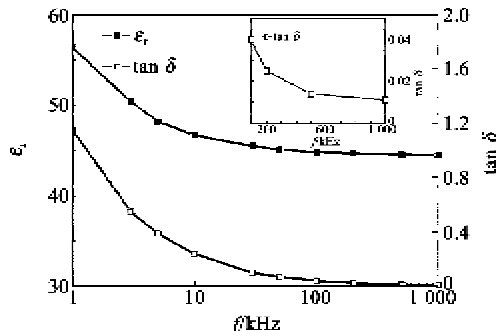


图 4 BNT 薄膜的 ϵ_r-f 和 $\tan \delta-f$ 图

图 5 为 BNT 薄膜的漏电流密度 (J) 随 V 的关系曲线。 $V = -30 \text{ V}, 30 \text{ V}$ 时, $J = 5.8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 和 $4.1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 漏电流曲线有一定非对称性, 这是由于薄膜-底电极 (Pt) 和薄膜-上电极 (Au) 间的界面态存在一些差异导致的。在 $-30 \sim +30 \text{ V}$ 范围内, 薄膜都未发生击穿现象, 表明薄膜

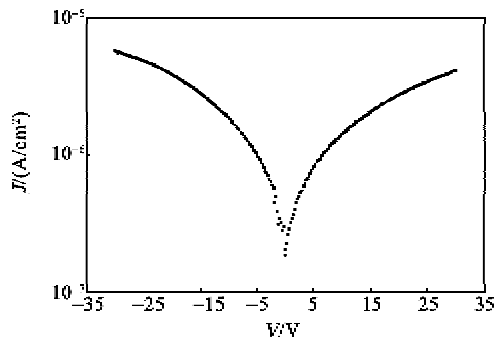


图 5 BNT 薄膜的 $J-V$ 特性曲线图

有较好的耐压特性。

3 结束语

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Ba}_4\text{Nd}_{0.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 介质薄膜, 研究了不同温度和 $\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ 掺杂对其微结构和结晶温度的影响。未掺杂时, 薄膜随退火温度提高而更致密, 在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时能得到完整的 BNT 相; 掺入 2% 的 $\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, 可将 BNT 薄膜的晶化温度降低至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 所得到的薄膜表面平整致密无孔洞。介电性能测试表明, BNT 薄膜在 1 MHz 下的介电常数为 45, 介电损耗为 1.1%。 $J-V$ 特性曲线表明, 薄膜有较好的绝缘性和耐压性, 30 V 偏压下的漏电流为 $4.13 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献:

- [1] SEBASTIAN M T. Dielectric materials for wireless communication[M]. Amsterdam; Elsevier, 2008.
- [2] RAMESH S, SHUTZBERG B A, HUANG C, et al. Dielectric nanocomposites for integral thin film capacitors; materials design, fabrication and integration issues[J]. Advanced Packaging, 2003, 26(1):17-24.
- [3] WU Yang, ZUO Ruzhong, ZHANG Jinjin, Influence of CuO and B_2O_3 on sintering and dielectric properties of tungsten bronze type microwave ceramics; a case study in $\text{Ba}_2\text{Nd}_{0.3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [J]. J Mater Sci Mater Electron, 2011, 22:106-110.
- [4] OHSATO H, IMAEDA M. The quality factor of the microwave dielectric materials based on the crystal structure-as an example: the $\text{Ba}_{8-2x}\text{R}_{2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($R = \text{rare earth}$) solid solutions[J]. Mater Chem Phys, 2003, 79:208-212.
- [5] UBIC R, REANEY I M, LEE W E. Microwave dielectric solid solution in system $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{lanthanide cation}$)[J]. Int Mater Rev, 1998, 43(5): 205-219.
- [6] 莫尚军, 张继华, 杨传仁, 等. BNST 薄膜电容的制备及电性能研究[J]. 压电与声光, 2011, 33(4):582-584. MO Shangjun, ZHANG Jihua, YANG Chuanren, et al. Study on fabrication and properties of $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (BNST) thin films capacitor[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2011, 33(4):582-584.
- [7] ZHU Jie, ZHOU Jing, XU Li S, et al. Preparation of $\text{Ce}((\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{2/3}\text{Ti}_{1/3})\text{O}_3$ microwave dielectric thin films by the pechini method[J]. Synth React Inorg M, 2008, 38:168-172.
- [8] PANG Lixia, WANG Hong, ZHOU Di, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{8-3x}\text{Nd}_{6+3x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 2/3$) ceramics coated by $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-TEOS Sol-Gel}$ [J]. Mater Chem Phys, 2010, 123:727-730.