

摘要

钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST) 薄膜具有介电常数随外加电场变化的非线性特性，在电调谐微波器件领域具有广阔的应用前景。然而，BST 薄膜与其块体陶瓷相比介电性能相差很多，尤其是介电损耗要高一个数量级，成为制约其应用的主要原因。本文研制了一系列陶瓷靶材，并采用激光脉冲沉积法 (PLD) 制备 BST 薄膜，通过优化工艺条件和掺杂改性提高薄膜的介电性能和调谐特性。

本文研究了 Cr、Bi 两种掺杂元素对钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) 陶瓷靶材介电、调谐性能的影响。少量的受主 Cr 掺杂在一定程度上提高了陶瓷的调谐率，显著降低了陶瓷的介电损耗。当 Cr 掺杂量在 $\leq 1.0 \text{ mol\%}$ 时，BST 陶瓷的介电损耗可以降低到 0.001 以下 (1 MHz, 室温)，从而有效提高了材料的综合性能， $0.4\sim 0.6 \text{ mol\%}$ Cr 掺杂 BST 陶瓷的 FoM 值可达 500，而未掺杂样品仅在 60 左右。Cr 掺杂对 BST 陶瓷性能的优化为 PLD 法制备优质薄膜奠定了基础。适量的 Bi 掺杂 ($3.0\sim 5.0 \text{ mol\%}$) 可以显著提高 BST 体系的调谐率，但也在一定程度上增大了介电损耗，导致掺杂的整体效果不太明显。

本文系统地研究了 PLD 制备薄膜过程中的沉积氧压、退火氧压、衬底温度、激光能量对 BST 薄膜的微观结构和介电、调谐性能的影响，从而优化了工艺条件。

结果表明，降低薄膜沉积过程中的氧压，有利于获得致密、高度 (111) 择优取向的薄膜。虽然在较高氧压下生长的薄膜调谐率较高，但损耗的急剧增大，导致薄膜的综合性能变差。而提高薄膜原位退火过程中的氧压可以抑制薄膜中氧元素的逸失，降低氧缺陷浓度，从而显著改善薄膜的电性能。因此，采用较低的沉积氧压、高的退火氧压是一种优化薄膜性能的可行途径。

提高衬底温度可以促进薄膜的晶化，提高薄膜调谐率，但也在更大的程度上引起薄膜损耗的增大，综合来说，在 700°C 的衬底温度下生长的薄膜综合性能较优。控制激光的能量密度可以获得不同组织的 BST 薄膜。当激光能量密度为 2.4 J/cm^2 时，薄膜的断面形貌为“柱状”，提高激光能量薄膜转为“块状”组织。薄膜的调谐率随激光能量密度的提高而减小，在 1MHz 以上介电损耗随激光能量

密度的提高而增大。实验表明，在沉积氧压为 5 mTorr，退火氧压为 200 mTorr，衬底温度为 700℃，激光能量密度为 2.4 J/cm^2 的工艺条件下，薄膜具有较优化的介电与调谐性能。

在研究 PLD 工艺条件的基础上，制备了一系列 Cr 掺杂 BST 薄膜。薄膜晶格常数随 Cr 含量的增大而增大，所有薄膜的晶格常数均大于相应的靶材。Cr 掺杂可以明显降低 BST 薄膜高频介电损耗，对薄膜的调谐特性有显著的作用。在 15 V 外加直流电场下，纯组分样品的调谐率为 20.5%，而所有掺杂样品的调谐率都在 30% 以上。当掺杂含量为 1.0 mol% 时，BST 薄膜具有最佳的综合性能，其调谐率、介电损耗和优质因子分别为：33.8%，0.0096 和 35.2，可望在微波调谐器件领域获得应用。

关键词： BST，PLD，微结构，介电损耗，调谐率

Abstract

Barium strontium titanate ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST) thin films have been extensively studied as a promising material for tunable microwave devices, due to its large electric field dependence of dielectric constant. While the much higher dielectric loss of thin films compared to their bulk counterparts limits its application. In this paper, $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films were prepared on (111) Pt/Ti/SiO₂/Si (100) substrates by pulsed laser deposition (PLD) method based on the investigation of ceramic targets. We have modified the dielectric and tunable properties of BST thin films by means of fine-tuning the process conditions and doping.

The dielectric response and tunable properties of Cr and Bi doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics were investigated, respectively. Both of the tunability and dielectric loss were improved by doping with small amount of Cr compared with undoped material. Extremely low dissipation factor of $<1.0 \times 10^{-3}$ (1 MHz and room temperature) has been found for BST solid solution with Cr-doping concentrations lower than 1.0 mol%. The 0.4~0.6 mol% Cr-doped specimen reveals a greatly enhanced figure of merit about 500, compared to undoped BST ceramics of about 60. The great amelioration of dielectric and tunable properties of BST ceramics provided a foundation for preparing high quality BST thin films by PLD method. Proper amount of Bi (3.0~5.0 mol%) can obviously enhanced the tunability of BST ceramics, while the dielectric loss was also slightly increased, which result in no obvious effect of doping.

In this paper, effects of oxygen pressures in deposition and annealing process, substrate temperatures and laser energy densities on the microstructure and dielectric tunable properties of BST thin films by PLD method were systematically investigated, which optimized the PLD processing conditions.

The results show that the lower deposition oxygen pressure is beneficial to form dense thin films with highly (111) preferential orientation. The tunability was greatly improved by increasing deposition oxygen pressure, while the dielectric loss also

exhibited abrupt increase, which reduces the Figure of merit (FoM) of the thin films. Increasing the oxygen pressures of the in situ annealing process can ameliorate the dielectric properties by restraining the dissipation of oxygen, which prohibits the oxygen defects. Therefore, it is effective approaches to improve the dielectric properties by using properly lower deposition oxygen pressure of 5mTorr and high in situ annealing oxygen pressure.

Higher substrate temperatures can promote the crystallization and improve the tunability of thin films, while it also lead to much higher dissipation factor. In conclusion, the thin films deposited with lower substrate temperature of 700°C behaves higher Figure of merit. The thin films possess different textures for adopting different laser energy densities. The cross-sectional morphology exhibits columnar texture as the laser energy is 2.4 J/cm², and the columnar texture disappears when increasing the energy density. The tunability increases with the decreasing of laser energy density, while the dissipation factor present an opposite behavior. The results indicate that the BST thin film reveals optimized dielectric and tunable properties when substrate temperature, laser energy density, deposition and annealing oxygen are 700°C 2.4 J/cm², 5 mTorr and 200 mTorr, respectively.

We have prepared a series of Cr-doped BST thin films based on the investigation of process conditions of PLD. All of the thin films have larger lattice parameters than their bulk ceramics and the lattice parameters increase with increasing Cr-doping concentrations. It is found that Cr doping can obviously reduce the dissipation factor of BST thin films, especially at high frequency. Moreover, the dielectric tunability is improved evidently by doping with chromium. The 1.0 mol% doped films shows the maximum figure of merit of 35.4 with enhanced tunability and reduced dissipation factor of 33.8% and 0.0096, compared with the undoped BST thin films, measured at 15 V and 1 MHz, which is promising for microwave tunable applications.

Key Words: BST, PLD, microstructure, Dissipation factor, Tunability

原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。
除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表
或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何
贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名：李晓光 日期：2006.3.23

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学
校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可
以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签 名：李晓光 导师签名：董中吉 日期：2006.3.23

第一章 绪论

1.1 概述

钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST) 是一种典型的钙钛矿 (ABO_3) 型结构铁电材料。其结构可以看成是由氧八面体在相互的三个方向上以顶角相连接而形成的空间网络，如图 1.1 所示。高电价小半径的 Ti^{4+} 离子处于氧八面体中心，即 B 位。低电价、大半径的 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 离子则处于相邻的八个氧八面体所围成的空隙中，即 A 位。在较高的温度下， Ti^{4+} 离子平均来说处于氧八面体中心，晶体呈立方结构 $m3m$ 点群，处于顺电相。在较低温度下，离子热运动减弱， Ti^{4+} 离子向氧八面体的某一个氧离子发生偏移，造成正负电中心不重合，形成电偶极矩，而相邻晶胞间的相互耦合，导致晶体中的所有 Ti^{4+} 全部向同一方向偏离，直到被缺陷打断为止。晶体的自发极化即在 Ti^{4+} 偏移的方向建立起来，其强度为 P_s ，此时，晶体为四方结构 $P4mm$ 点群。晶体从四方相向立方相的转变温度叫做居里温度。

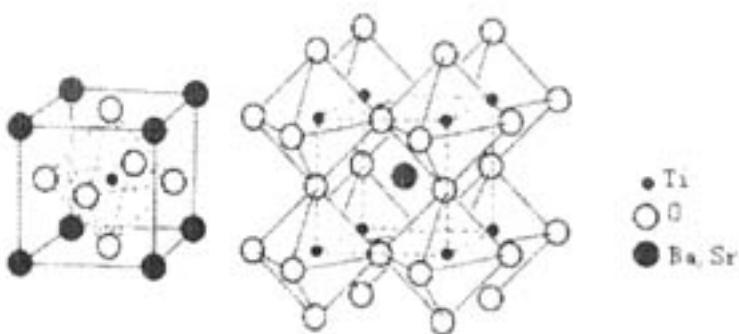


图 1.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 的结构示意图

Fig 1.1 Structure of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

铁电体的一个重要特点是具有非线性极化响应，即其交变小信号介电常数随外加直流偏置电场呈非线性变化。其介电常数随电场的变化的性质称为介电调谐特性，可以用介电调谐率 (Tunability) 来表示，即：

$$\text{Tunability} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} \times 100\% \quad (1.1)$$

铁电体维象理论说明在居里点附近，铁电体都具有介电调谐特性。铁电体处于不同的相结构或者不同的温度，其调谐机制也有所不同。当薄膜处于铁电相时，其交变小信号介电常数随电场的变化，来源于铁电畴在外加偏置电场下的极化转向。在长程的电偶极矩作用下， Ti^{4+} 离子偏离中心位置，产生自发极化，形成铁电畴。在外加电场作用下，电畴取向方向将随着外加电场的变化而变化。因此有三个方面的因素影响材料非线性强度。首先是单元极化偶极矩的大小；其次是畴壁运动的难易程度；再次是能否出现能使偶极矩与电场夹角最小的铁电晶相结构。当 BST 薄膜处于顺电相时，其调谐特性则是由于顺电相软模声子在外加偏置电场下的硬化而引起的，软模主要来自于 Ti、O 离子之间的相对运动。在外加偏置电场条件下，“软模”变硬，改变离子极化率，导致介电常数下降。顺电相薄膜的软模对外加电场硬化的敏感性将决定其介电调谐量。理论和实践表明，越是接近相变温度，软模对外加电场的敏感性越强，即介电调谐性也越强。在铁电相下，由于有电畴的参与，容易造成较大的介电损耗；而在顺电相下，介电损耗相对较小，因此相对于铁电相而言，顺电相更具有应用前景而受到广泛的关注。

$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 是 $BaTiO_3$ (BT) 与 $SrTiO_3$ (ST) 的固溶体，BT 和 ST 可以无限互溶，且可以通过改变 Ba/Sr 组分，其居里温度在 $-233^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ 之间几乎线性可调。BST 兼得了 $BaTiO_3$ 的高介电性、非线性与 $SrTiO_3$ 的高稳定性、低损耗性的特点。研究^[1]表明，BST 材料具有（1）强的介电常数—电场依赖性；（2）快的极化响应速度；（3）高击穿场强；（4）高的可调性。BST 材料的这些性能使它在微波调谐器件领域有着广泛的应用前景，如：移相器^[2-3]、可变实时延迟器^[4]、相控阵列天线^[5]及可调滤波器^[6]等。

1.2 BST 薄膜在微波调谐器件领域的应用

微波技术问世已有半个多世纪，微波电路的发展基本上遵循着由 IC 到 LSIC 的发展趋势，从 90 年代开始研究毫米波段的 MMIC^[7]。为了适应高频、宽频通讯的发展要求，未来的射频与微波系统要求更加灵活复杂，同时又要求体积小、重量轻和功耗低。而这也对微波器件用材料提出了更高的要求，以完成微波信号的传输、移相、滤波及谐振选频等功能。

目前在微波电路实现电压调制的器件主要包括 GaAs 变容二极管^[7]、MEMS

器件^[8]以及铁电材料可调器件^[9]。半导体变容二极管具有较高的可调性和较快的调制速度，但功率承载能力差，射频损耗也相对较高。MEMS器件虽然微波损耗较小，但是可调率低，调谐速度慢，从而限制了它在微波可调装置中的应用。而采用铁电材料可调微波器件除了可以具有较高的可调性和较低的损耗外，还具有容易集成化，功耗小的特点，因此铁电薄膜在微波器件中有着广阔的应用前景。

1.2.1 移相器

1963年美国军事电子实验室正式提出关于“微波铁电相移器及开关”的报告^[10]，但当时波导结构和造价高等因素限制了它的发展，经过几十年的研究，直到80年代才有了不少论文发表。1994年，美国国家军事研究实验室材料部L. C. Sengupta 和美国军事研究实验室微波与光电部W. C. Drach，在向美国军事部门提交的“BST 移相器材料电学特性”的调查报告^[11]中提出，如果BST 铁电材料能够取代铁氧体材料制作移相器，相控阵雷达天线将面临一场巨大的革命。此时，移相器受到了世界各国的普遍关注，继美国之后，英国、法国、瑞典、日本和俄罗斯等也进行了学术性的研究，而我国对BST移相器的研究起步较晚，于20世纪90年代中期，才开始立项研究。目前主要应用的两类移相器材料是铁氧体和PIN二极管，它们都有不可克服的缺点，特别是在成本方面，有人统计^[12]过制作一个100单元的阵列，如果用铁氧体，则需要花费500万美元，而采用铁电材料只要20万美元，此外铁电材料在其他参数方面也优于铁氧体和PIN二极管。因此铁电材料作为移相器材料的研究得到了迅速开展，国内外的工作主要是基于BST 材料的开发。

用BST薄膜制作的铁电移相器是通过改变外加电场来改变BST薄膜的相对介电常数，从而改变电路的等效相对介电常数，进一步控制电磁波的波速，以达到改变相位的目的。铁电体移相器主要有微带线移相器和波导移相器。图1.2为一种基于共平面波导（Coplanar Waveguides, CPWs）的薄膜移相器示意图。当共平面波导（CPWs）为理想无损传输时，对于特定频率 f_0 的信号，波导输出端相位角变化为：

$$\Delta\Phi = \Delta\beta L = 2\pi L / \lambda_0 [\sqrt{\epsilon_{r(0)}} - \sqrt{\epsilon_{r(E_{max})}}] \quad (1.2)$$

其中, L 为介质长度; λ_0 为微波波长; $\epsilon_{r(0)}$ 和 $\epsilon_{r(app)}$ 分别为不加偏压和外加某一偏压时 BST 的相对介电常数。由上式可知, 提高 BST 材料相对介电常数的电场变化率是增大介质移相器的移相度的重要途径之一。介质移相器的插入损耗由导体损耗、介质损耗、辐射损耗三部分组成, 因而应设法尽可能减小 BST 的介质损耗。

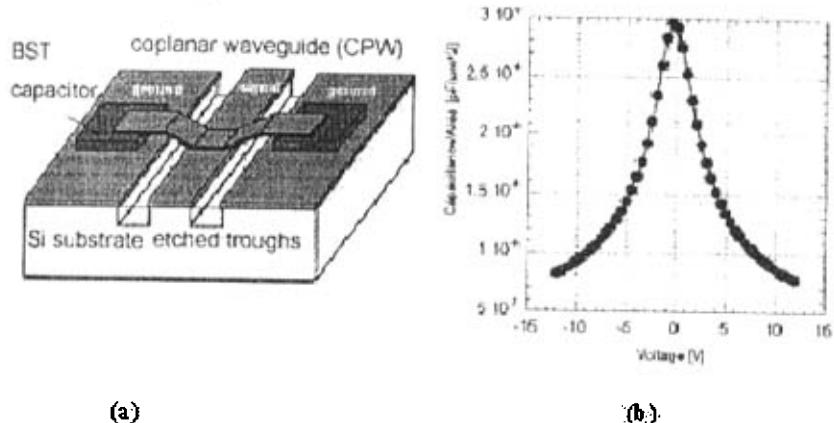


图 1.2 (a) 基于 BST 电容的共平面波导及(b)典型的 C-V 调谐曲线
Fig.1.2 (a) Integrated thin film capacitor structure on a coplanar waveguide
(b) a typical C-V curve of BST thin films measured at 1MHz

国内外不少研究者对 BST 薄膜制备等进行了大量研究, 以努力提高 BST 薄膜的非线性、降低 BST 薄膜的损耗, 从而提高介质移相器的性能。C. M. Calson^[13]等人运用脉冲激光沉积方法在 MgO 基片上制备了 BST 薄膜, 在 260 K 、 $5.7 \times 10^6\text{ V/m}$ 下可调性为 65%; 他们利用 BST/MgO 制作的共面波导移相器在室温、30 GHz、 $13 \times 10^6\text{ V/m}$ 下的移相度为 400° , 最大移相度和插入损耗的比值约为 45% dB。C. L. Chen^[14]等人采用 PLD 法在 MgO 基片基片上制备的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的在 1MHz 下的调谐率、损耗分别为 47% ($3.0 \times 10^6\text{ V/m}$)、0.008, 采用这种材料制作的介质移相器在电场为 $4.0 \times 10^7\text{ V/m}$ 、频率为 23.675 GHz 下移相度接近 250° , 插入损耗为 4.75 dB。

1.2.2 谐振器

图 1.3 所示为一种弱耦合输入输出微带谐振器 (microstrip resonator) 的结构设计^[15]。

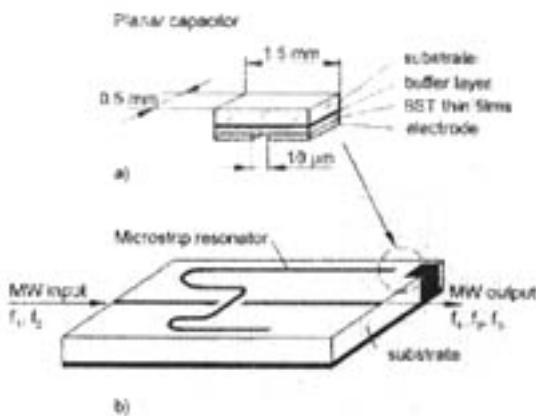


图 1.3 一种微带谐振器的结构示意图

Fig. 1.3 Schematic diagram of a microstrip resonator

其基本结构是将 BST 薄膜嵌入普通的微带电路中形成微带线。当信号通过加上不同偏压的介质时，微波信号将产生一定的相位移。其谐振频率 ω_0 为：

$$\omega_0 = (LC)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

上式中的电感 L 可认为不变，通过调制薄膜的直流偏置电压，改变小信号电容 C，从而可以调制谐振回路的中心谐振频率 ω_0 ，起到从输入信号中选频输出的效果。选频宽度与电容的调谐量的关系为：

$$\frac{\omega_{01}}{\omega_{00}} = \sqrt{\frac{C_0}{C_1}} = \sqrt{\frac{1}{1 - \Delta \%}} \quad (1.4)$$

该电压调制电路应用了 BST 的介质电容的变容功能，可以用于信号接收机的前置部位用作选频电路。

1.3 BST 铁电薄膜的性能要求

从上节关于 BST 微波调谐器件的实例中可以得出，对于微波调谐器件用介质材料而言，介电调谐率与介电损耗是两个最重要的参数，此外，介电常数、温度与频率稳定性、漏电流特性也是几个不可忽略的参数。基于微波器件实际应用的 BST 薄膜的性能要求如下：

1. 调谐率 (tunability)

调谐率决定着器件的选频和移相能力，它直接反映了铁电材料的调谐性能，是材料质量优劣的重要标志，所以追求高调谐率是调谐材料研究者的基本目标。在实际应用中可以通过增大外加偏置电场来提高调谐量。

2. 介电损耗 ($\tan\delta$)

电介质在恒定或交变电场的作用下，都会发生某种能量的损失，这就是介质的介电损耗。介电常数包含两项：一是介电常数的实部 ϵ' ，另一项是介电常数虚部 ϵ'' ($\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$)。在特定的测试频率下，施加了电场的损耗可以表示为：

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0\epsilon'} \quad (1.5)$$

其中， σ 为电导率， ϵ_0 为真空电容率。对于微波调谐 BST 材料存在的主要问题是在高频段的介电损耗上升，会降低器件的灵敏度和选择性，影响器件的正常运行。对于 BST 薄膜而言，其介电损耗较块体材料大一个数量级，成为实际应用的主要障碍。根据我们以往研究，就 BST 薄膜介电损耗对带通滤波器插入损耗贡献而言，对于理想无损耗介质薄膜，插入损耗约为 0.3 dB；当 $\tan\delta < 0.01$ (即 1%)，薄膜介电损耗导致的信号插入损耗变化不明显。当介电损耗达 0.1，信号插入损耗达 3 dB。因而把薄膜的介电损耗降至 0.01 以下是十分重要的。在保持高调谐率同时降低介电损耗仍为我们研究的核心。

为了降低微波器件的插入损耗应尽可能减小 BST 的介电损耗。人们注意到铁电相材料由于电畴的偏转而引入了附加介电损耗，而当材料处于顺电相时，可以明显减小损耗。因此，一般应用于微波调谐器件的铁电材料体系均选择其顺电相。

3. 介电常数 (ϵ_r)

考虑到 BST 材料的极化性质，较高的介电常数将会降低器件信号反应速度且限制材料的应用频率。同时，低介电常数有利于改善器件的整体阻抗匹配性，降低电磁波的反射率，减少阻抗变换元件。一般要求薄膜的相对介电常数低于 500。

4. 漏电流 (I_L) 和击穿场强

一般要求材料具有尽可能低的漏电流 ($< 10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$)，和较高的击穿场强。近年来，人们在降低漏电流的研究上取得了较大的进展，并提出了多种漏电流机制。其中，Ahn^[16]等提出，不同的微观结构的 BST 薄膜具有不同的漏电流

机制，对于粒状结构的 BST 薄膜其漏电流主要为肖特基（Schottky）发射电流；外延膜的漏电流机制主要为 Fowler-Nordheim 隧穿电流；而对于柱状结构的 BST 薄膜，在较低的温度下为 Fowler-Nordheim 隧穿电流，而在较高温度下则为肖特基发射电流。

5. 温度与频率稳定性

调谐器件的工作环境有时非常恶劣，这要求当外界温度或其他条件发生变化时，材料还能保持原有的性能不至于失效。这就要求材料的介电常数和绝缘特性具有良好的温度稳定性和频率稳定性。例如铁电微波移相器是通过外加电场调节材料的介电常数进而达到改变相位的目的，温度变化带来的偏移过大就会影响电场的调节作用。

对于电调谐介质来说，其最主要性能参数是调谐率和介电损耗，人们通常定义一个品质因子（Figure of Merit, FoM）来衡量其综合性能的好坏。

$$FoM = \frac{\text{tunability}}{\tan \delta} \quad (1.6)$$

作为一种电调谐材料，总是希望其调谐率尽可能大，损耗尽可能小，从而保证器件的高调谐性、高稳定性和高的信号传输效率。然而，很多研究表明调谐率提高往往也伴随着损耗的上升。调谐量通常可以通过外加电场的增加而增加，因此高介电损耗是制约非线性介电薄膜微波调谐应用的关键问题，从而成为人们研究的热点。

1.4 BST 铁电薄膜的制备技术及进展状况

1.4.1 BST 铁电薄膜的制备技术

氧化物薄膜的制备技术可以分为化学方法和物理方法两大类，目前 BST 薄膜的制备方法主要有溶胶 - 凝胶（Sol-gel）^[17-18]法、金属有机化学气相沉积（MOCVD）^[19-20]法、射频磁控溅射法^[21-22]以及脉冲激光沉积（PLD）^[23-24]法等。本文采用脉冲激光沉积（pulsed laser deposition, PLD）工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 BST 薄膜。

PLD 法是利用准分子激光器所产生的高强度脉冲激光束聚焦于靶材表面，使靶面产生高温及熔蚀，并进一步产生高温高压等离子体，这种等离子体定向局

域膨胀发射，在加热的衬底上沉积形成薄膜。与溅射法制膜相比，采用 PLD 法可以使靶材表面光照小区域内的所有原子同时蒸发并沉积于衬底表面，确保薄膜与靶材的化学计量比一致。此外，用 PLD 法制备 BST 薄膜还具有生长速率快，沉积参数易调；可引入氧气等活性气体，便于控制氧缺位；衬底温度较低，可实现原位退火，可获得外延单晶薄膜；与真空技术与半导体集成工艺有良好的相容性等优点。然而，PLD 法制备的薄膜也存在厚度均匀性较差，效率低，难以制得高质量大面积薄膜等缺点。目前，人们已经广泛采用了 PLD 技术生长 BST 薄膜，特别是在 MgO、LaAlO₃、SiTiO₃、LiNbO₃、Al₂O₃ 等单晶衬底上制备了外延单晶薄膜，获得了优越的介电调谐性能。然而，为了便于器件的集成化，在 Si 衬底^[25-27]上制备性能优良的 BST 薄膜渐趋热门，其中，Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底是最常用的一种。

表 1.1 国际上一些研究结果和本文的部分数据
Tab.1.1 Some results from published papers and this paper

Growth Technologies	Substrates	Tunability (%)	$\tan\delta$	FOM	Refs.
Sol-gel	BST/LaAlO ₃	46.9 (80kV/cm, 1MHz)	0.008	58.62	28
Sol-gel	BST/LaAlO ₃	51.9 (25.3 KV/cm,1MHz)	0.0215	24.12	29
Sol-gel	BST-0.5/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	48 (200KV/cm, 100KHZ)	0.03	16	18
MOCVD	Pt/BST/Pt	28.1 (200KV/cm)	0.013	21.61	30
Sputtering	BST-0.5/MgO	23.3 (80KV/cm)	0.035	6.65	31
PLD	BST-0.5/ LaAlO ₃	42 (80KV/cm, 100MHz)	0.008	52.5	32
PLD	BST/MgO	25 (80KV/cm, 100KHz)	0.007	35.71	33
PLD	BST-0.5/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	35 (100KV/cm, 1MHz)	0.05	7	34
PLD	BST-0.4/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	20.5 (300KV/cm, 1MHz)	0.015	13.7	本文
PLD	BST(Cr)-0.4/Pt/Ti/SiO ₂ /Si	33.8 (300KV/cm, 1MHz)	0.0096	35.2	本文

表 1.1 为近年来国际上发表的采用不同工艺制备的 BST 薄膜的性能和本室、本文的部分数据（黑体）。从表中可以看出，与 Sol-gel、MOCVD、溅射法相比，采用 PLD 法在单晶衬底上制备的 BST 薄膜的介电调谐性能具有明显的优势。然而相对来说，目前国际上大部分文献报道的用 PLD 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备的 BST 薄膜的电性能却没有明显的优势，甚至较 Sol-gel 等方法有所不足。这预示着目前采用的在 Si 衬底上制备 BST 薄膜的 PLD 工艺尚不成熟，还有待进一

步改善。本文通过改进 PLD 工艺，并通过引入掺杂元素，制备的 BST 薄膜的综合性能优于其它采用同种方法制备的 BST 薄膜。

1.4.2 BST 铁电薄膜的进展状况与研究方向

随着集成电路产业、固体发光、激发器件产业、磁记录材料和器件产业的迅速发展，铁电薄膜材料和技术愈来愈受到重视。虽然 BST 体材具有极强的非线性介电性质，但是由于采用体材不利于实现器件的小型化，所加的直流偏压大，也不便于集成。随着现代器件发展的小型化和集成化，薄膜材料表现出了它特有的优越性，因而薄膜材料的研究已经得到了相当的重视。

80 年代后期，随着铁电薄膜制备技术的重大突破，特别是铁电薄膜与半导体器件的集成技术的完善，导致了基于铁电薄膜功能器件的研究与运用迅猛发展^[35]。90 年代随着铁电薄膜在低温条件下研究和应用的成熟，人们将研究目标逐渐转移到室温使用条件的微波调谐器件的研究上，并尝试采用 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 薄膜来制作可调谐器件。1995 年以来，这个领域受到发达国家有关当局与学术界的密切关注，渐成热点^[36-37]。1997 年，美国 Sandia 国家实验室 Shareef 等^[38]调查 PNZT、PZT、BT、ST、BST 等诸多铁电薄膜在室温以及低温下的调谐性，指出 PNZT、PZT 虽然具有较高的调谐量，但相应的损耗较大，不适合用于微波调谐器件。而 BST 因具有较高的介电调谐率和较低介电损耗，而成为最具潜力的微波调谐材料。

近年来， BST 薄膜的制备、结构和性能的问题已经得到广泛深入的研究，制备高调谐、低损耗的 BST 单晶薄膜已渐渐成为可能。然而一些严峻问题仍未解决，如 BST 薄膜的介电性能远不及同组分的陶瓷和单晶材料，特别是其介电损耗（~0.01）较陶瓷材料高出 1~2 个数量级，而这一点限制了 BST 薄膜在微波器件中的应用。因此，在国际上将研究兴趣转向 BST 薄膜微波器件的制备及其介电行为的物理机理（如相变行为，应力/应变模型，漏电流模型，界面效应等）的探讨上的同时，提高 BST 薄膜的介电性能仍然是人们的研究热点。

为了改善 BST 薄膜的介电性能，提高调谐量和减小损耗，人们在改变薄膜的微观结构、控制薄膜的应力、改善薄膜和电极之间的界面特性等方面进行了有效的尝试，并对其物理机理做了系列的研究。这其中包括：改进工艺条件、制备

梯度 BST 薄膜、引入缓冲层结构、制备异质结薄膜、采用氧化物电极、掺杂等等。

Zhu^[39]等采用 PLD 方法在 MgO 基底上生长了梯度 BST 薄膜。与单组分的铁电相或顺电相 BST 薄膜相比，这种结构的 BST 薄膜的介电性能调和了铁电相和顺电相的介电性能。其介电损耗和介电调谐率介于两者之间。鉴于 MgO 等氧化物具有极低的介电损耗，M. Jain^[40]等采用等人运用 Sol-gel 方法在 MgO 衬底上制备了引入 MgO 薄膜层的异质结构的 BST 薄膜，在室温 1 MHz 频率下，BST-0.5 薄膜的介电损耗 0.0215 下降到 0.0049，然而调谐量也由原来的 51.87% 下降到 25.55。为了缓解界面效应对薄膜介电性能的影响，人们通常在铁电薄膜/衬底及（或）铁电薄膜/电极之间添加缓冲层，制备多层膜和外延异质结构，用以改善铁电薄膜的电性能。Chang^[41]等研究了缓冲层厚度对 BST 薄膜介电性能的影响，发现缓冲层厚度为 60 nm 时薄膜的性能最优。本组彭东文^[42]采用 Sol-gel 法在 MgO 衬底上制备的同质缓冲层结构的 BST-0.4 薄膜的介电损耗降低到了 0.005，同时调谐率从 38.1% 降低到 28.6%。近年来，人们广泛采用具钙钛矿结构的导电金属氧化物作为底电极取代 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底中的铂（Pt）电极，这类电极材料主要有镍酸镧（LaNiO₃）、钇钡铜氧（YBCO）、钴酸锶镧（(La, Sr) CoO₃）和钌酸锶（SrRuO₃）等。然而，人们发现，实现高调谐率的同时，总是伴随着损耗的上升；或者是在降低损耗的同时，调谐率也明显降低。这也是 60~70 年代谐振器发展受阻的根本原因之一。直到现在，微波条件下的调谐量下降，损耗较大仍是各国研究者所面临的最大问题。

作为一种改善材料性能的重要手段，近来，对 BST 薄膜的掺杂改性仍备受人们的关注。早在 1993 年，Herner^[43]等就研究了多种元素（Ga、Bi、Fe、Mn、Y、Nb）对 BST 陶瓷的掺杂，发现加入 1 mol% 受主掺杂元素 Fe、Mn 可以明显降低 BST 陶瓷的介电损耗，然而并没有就其机理做进一步的研究。Cole^[44]等采用 MOSD 法分别在 Pt/Ti/SiO₂/Si 和 MgO 衬底上成功制备了 Mg 掺杂 BST 薄膜，并对 Mg²⁺的掺杂行为做了一系列的研究，其中在 Pt/Ti/SiO₂/Si 制备的 Mg 掺杂 BST 薄膜在 100 kHz 下的介电损耗降低到了 0.007，并提出受主掺杂可以中和氧空位的施主行为从而降低薄膜的损耗。此外，Jain^[45]等采用 Sol-gel 法制备了 Mn 掺杂梯度 BST 薄膜，也取得了较好的成果。采用 MSOD、Sol-gel 等化学方

法对 BST 薄膜进行掺杂通常需要配制前驱体溶液（溶胶），但是很多元素难以与 BST 前驱体溶液形成均一的溶胶而导致掺杂元素无法进入 BST 的晶格，因此掺杂只限于某些元素。随着薄膜制备技术的提高，特别是 PLD、溅射等物理制膜技术的发展（突破了源材料的限制），采用各种元素对 BST 薄膜进行掺杂改性已经成为可能，目前已经有不少关于 BST 薄膜的掺杂的报道。表 1.2 列出了国际上一些关于 BST 薄膜掺杂的研究结果和本文的部分数据。

表 1.2 国际上一些关于 BST 薄膜掺杂的研究结果和本文的部分数据
Tab.1.2 Some results from published papers and this paper for doped BST thin films

Doping elements	Substrates	Tunability (%)	Tanδ	FoM	Refs.
BST-0.4	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	34.4	0.025	14.8	46
Bi ³⁺ (Sol-gel)		31.1(500KV/cm, 100KHz)	0.0095	32.42	
BST-0.4	Pt/Si	28.1	>0.025	<5.62	47
La ³⁺ (MOSD)		12.1(300KV/cm, 100KHz)	0.019	6.37	
BST-0.4	Pt/Si	28.1	0.013	21.62	44
Mg ²⁺ (MOSD)		17.2(200KV/cm, 100kHz)	0.007	24.57	
BST-0.5	LNO/Pt/Ti	56	0.022	25.5	48
W ⁶⁺ (sputtering)	/SiO ₂ /Si	30 (400 kV/cm, 100KHz)	0.0066	45.2	
BST-0.4	Pt/Ti	20.5	0.015	13.7	
Cr ³⁺ (PLD)	/SiO ₂ /Si	33.8 (300KV/cm, 1MHz)	0.0096	35.2	本文

从表 1.2 的结果可以看出，掺杂对 BST 薄膜的介电性能具有显著的影响。目前的研究以及本文的实验结果表明，对于块体陶瓷来说，B 位受主掺杂可以显著降低 BST 陶瓷的介电损耗，但对于调谐率的影响则因不同的掺杂元素而有所不同；而施主掺杂无论在 A 位或 B 位都会恶化 BST 陶瓷的介电、调谐性能。对于薄膜材料来讲，掺杂元素的作用似乎与块体材料有所不同，A 位或者 B 位施主掺杂同样可能对 BST 薄膜的介电性能起到改善的作用，这预示着掺杂对薄膜材料的介电性能的作用机理与块体材料存在一定的差别，然而目前很少关于这方面的工作。

本课题组在先后三个 CNSF 的资助下自 1995 年以来就着手进行 BST 材料

(主要是 BST 薄膜) 的制备与调谐性能的研究。丁永平^[49-51]探讨了 BST 薄膜微区成分不均匀所引起的弥散相变现象，并成功地建立了晶格失配内应力模型，解释了微区成分不均匀现象。同时，还在此区域发现了有序化微畴和有序超晶格现象。丁永平^[32]采用 PLD 法在 LaAlO₃ 衬底上制备了调谐量高达 42%，损耗角为 0.008 (80 kV/cm, 100 MHz) 的外延 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜。彭东文^[28, 42]在其论文中详细探讨了不同组分 BST 薄膜的介电性能，通过对引入缓冲层、采用 LNO 电极、制备多层结构等研究了 BST 薄膜的界面效应，并在此基础上研究了新体系(Ba, Sr, Ca)TiO₃ 和(Pb, Sr)TiO₃ 薄膜的介电、调谐性能。梁晓峰^[52-53]则以制备性能更为优良的 BST 靶材为目标，探讨了 Mn、Mg、Fe、Al、La 和 Nb 等离子掺杂对 BST 陶瓷的介电调谐性能的影响。研究表明，Al、Fe 和 Mg 等 B 位受主掺杂可以改善 BST 的介电调谐特性，当掺入 0.8 wt% Al³⁺ 时 BST 陶瓷具有最佳的综合介电性能，尤其是介电损耗由未掺杂前的 0.0098 大幅度下降到 0.0022，为 BST 体材料的薄膜化奠定了基础。

1.5 本文研究的主要内容

本文得到国家自然科学基金——微波介质陶瓷的基础问题，钙钛矿结构非线性介电薄膜的制备科学，微波调谐特性及其机理研究，(50332030) 的资助。以 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 组分作为研究的基本材料，研究了 Cr 掺杂对 BST 陶瓷靶材的介电性能的影响，并进一步采用 PLD 法将其薄膜化。探讨了各种生长条件对 BST 薄膜的结构与介电调谐性能的作用，并对比了 Cr 掺杂对 BST 薄膜与块体的介电性能的影响。在本课题组已有的基础上，进一步探索与解决一下的问题：

1. 研究 Cr、Bi 等受主或施主掺杂对于 BST 陶瓷靶材的介电与调谐性能的影响，着重讨论了 Cr 掺杂对 BST 陶瓷介电损耗的影响机制。
2. 探讨 PLD 法制备工艺过程对 BST 薄膜的微观结构、择优取向以及介电与调谐性能的影响。重点研究了在薄膜生长过程中，氧压力、衬底温度、激光的能量密度的作用。
3. 研究 Cr 掺杂 BST 薄膜的结构与介电、调谐性能的影响，以及薄膜与块体材料的差异。

参考文献：

- [1] Adikary; S.U., Chan, H. L. W., Compositionally graded $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave applications. *Materials Chemistry and Physics* Vol. 79, 2003, pp. 157-160
- [2] Chen, C. L., Shen, J., Chen, S.Y. et al. Epitaxial growth of dielectric $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films on MgO for room temperature microwave phase shifters. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 5, 2001, pp. 652-654
- [3] Romanovsky, P. R., Vankeuls, F. W., Warner, J.D. et al. Analysis and optimization of thin film ferroelectric phase shifters. *Mat. Res. Soc. Symp:proc.*, Vol. 603, 2000, pp. 3-14
- [4] Geyer, Richard G., Cole, Melanie, W. , Microwave properties of acceptor-doped barium strontium titanate thin films for tunable electronic devices, *Ceramic Transactions*, Vol. 150, 2004, pp. 229-244
- [5] Rao, Jaganmohan B.L. Patel, Dharmesh P., Ferroelectric lens phases array antenna: an update, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 28, 2000, pp. 127-138
- [6] Subramanyam, G; Zaman, A.; Mohsina, N., Narrow-band ferroelectric tunable bandpass filter for K-band applications, *Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings*, 2000, pp. 23-24
- [7] Jahn, D.M., Microcircuits in phased-array radar, *Sper. Engin. Rev.*, Vol. 19, 1966, pp. 29-35
- [8] N.S. Barker, GM. Rebriel, distributed MSMS true-time delay phase shifter and wide-band switches, *IEEE Trans. on MTT*, Vol. 46, 1998, pp. 1881-1889
- [9] Kim, Dong, Choi, Yoonsu, Allen, Mark, G, A wide bandwidth monolithic BST reflection-type phase shifter using a coplanar waveguide Lange coupler [J]. *IEEE MTT-S Int' MW Symp. Dig.*, Vol. 3, 2002, pp. 1471-1474
- [10] G. Harrison, L. Lavedan, Mcnaldson. Microwave ferroelectric phase shifters and switches [R], final Report, Amy Contract No.DA36-039AMC-024(E), 1965
- [11] Senguptal, C., and Drach, W. C., Investigation of the electronic properties of doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ phase shift materials, *Ferroelectrics*, Vol. 153, 1994, 359-364
- [12] Senguptal L C. Novel ceramic ferroelectric composites[A]. National Academy of Engineering. Second Annual Symposium on Frontiers of Engineering [C]. Washington D C: National Academy Press, 1997, pp 86 -90
- [13] Chen, C. L., Shen, J., Chen, S. Y., Epitaxial growth of dielectric $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin film on

- MgO for room temperature microwave phase shifters [J]. *Appl Phys Lett*, Vol. 78, No. 5, 2001, pp. 652–654.
- [14] Carlson, C. M., Rivkin, T. V., Parilla, P. A., Large dielectric constant $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ thin films for high-performance microwave phase shifters [J]. *Appl Phys Lett*, Vol. 76, No. 14, 2000, pp. 1920–1922
- [15] Kozyrev, A. B., Samoilova, T. B., Golovkov, A. A., Hollmann, E. K., Kalinikos, D. A., Loginov, V. E., Prudan, A. M., Soldatenkov, O. I., Galt, D., Mueller, C. H., Rivkin, T. V., and Koepf, G. A., Nonlinear behavior of thin film SrTiO₃ capacitors at microwave frequencies [J]. *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 6, 1998, pp. 3326–3332
- [16] Kun Ho Ahn, Sang Sub Kim, Sunggi Baik, Change of conduction mechanism by microstructural variation in Pt/(Ba, Sr) TiO₃/Pt film capacitors [J]. *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, No. 1, 2002, pp. 421–425
- [17] Jain, M., Majumder, S.B., Katiyar, R.S., Bhalla, A.S., Structural and dielectric properties of heterostructured BST thin films by sol-gel technique [J]. *Thin Solid Films*, Vol. 447 –448, 2004, pp. 537–541
- [18] M.Nayak, Tseung-Yuen Tseng, Dielectric tunability of barium strontium titanate films prepared by a sol-gel method [J]. *Thin Solid Films*, Vol. 408, 2002, pp. 194–199
- [19] Regnery, S., Ehrhart, P., Fitsilis, F., Waser, R., Ding, Y., Jia, C.L., Schumacher, M., Schienle, F., Juergensen, H., (Ba,Sr)TiO₃ thin film growth in a batch processing MOCVD reactor [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, 2004, pp. 271 – 276
- [20] Regnery, S., Ding, Y., Ehrhart, P., Jia, C. L., Szot, K., Thomas, R., and Waser, R., Metal-organic chemical-vapor deposition of (Ba, Sr)TiO₃: Nucleation and growth on Pt-111 [J]. *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, 2005, pp. 084904 1–11
- [21] Hongwei Chen, Chuanren Yang, Chunlin Fu, Yafang Pei, Liye Hu, Ferroelectric and microstructural characteristics of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 121, 2005, pp. 98–102
- [22] M.C. Chiu, C.C. Wang, H.C. Yao, F.S. Shieh, Microstructure and electrical properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films prepared by rf magnetron sputtering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 94, 2005, pp. 141–147
- [23] Anuranjan Srivastava, Valentin Craciun, Joshua M. Howard, and Rajiv K. Singh, Enhanced

- electrical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films grown by ultraviolet-assisted pulsed-laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 19, 1999, 3002-3004
- [24] S.G. Lu, X.H. Zhu, C.L. Mak, K.H. Wong, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Compositinally graded epitaxial barium strontium titanate thin films derived from pulsed laser deposition [J]. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 79, 2003, pp. 164-168
- [25] Sanjib Saha, S.B. Krupanidhi, Study of the electrical properties of pulsed laser ablated $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films [J]. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 57, 1999, pp. 135-146
- [26] Goux, A.L., Gervais, M., Gervais, F., Catherinot, A., Champeaux, C., Sabary, F., 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*, Vol. 5, 2003, pp. 189 - 194
- [27] Guang Yang, Haoshuang Gu, Jie Zhu, Youqing Wang, The fabrication and characteristics of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 242, 2002, pp. 172 - 176
- [28] Wenbiao Wu, Dongwen Peng, and Zhongyan Meng, Dielectric tunable properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films on LaAlO_3 substrate [J]. *Mater.Sci. in Semicond. Proc.*, Vol. 4, 2001, pp. 673 - 678
- [29] Horwitz J.S., Chang W., Carter A.C., et.al., Structure/property relationships in ferroelectric thin films for frequency agile microwave electronics [J]. *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 22, 1998, pp. 279-289
- [30] Chang Wontae, Horwitz J.S. and Kim, Won-Jeong, Pulsed laser deposition of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ films on MgO , LaAlO_3 and SrTiO_3 for tunable microwave applications [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, Vol. 541, 1999, pp. 693-698
- [31] Horwitz, J.S., Chang Wontae and Kim Wonjeong, Effect of stress on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films [J]. *J. of Electroceramics*, Vol. 4, 2000, pp. 357-363
- [32] Yongping Ding, Jiansheng Wu, Zhongyan Meng, Chan. H.L., Choy, Z. L., Oxygen pressure dependence of structural and tunable properties of PLD-deposited $\text{Ba}0.5\text{Sr}0.5\text{TiO}_3$ thin film on LaAlO_3 -substrate [J]. *Mater. Chem. and Phys.* Vol. 75, 2002, pp. 220-224
- [33] Miranda Felix A., Mueller Carl H., Cubbage Crystal D., et.al., HTS/ferroelectric thin films for tunable microwave components [J]. *IEEE Trans. on Appl.Supercond.*, Vol. 5, 1995, pp.

3191-3194

- [34] Xiaohong Zhu, Dongning Zheng, Wei Peng, Jianguo Zhu, Xiaowu Yuan, Jie Li, Mingjian Zhang, Yingfei Chen, Haiyan Tian, Xiaoping Xu, Preparation, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition [J]. Materials Letters, Vol. 58, Issue: 27-28, 2004, pp. 3591-3596
- [35] Sumi T., Moriwaki N., Paz de Araujo C.A., et.al., 256Kb ferroelectric nonvolatile memory technology for IT/IC cell with 100ns read/write time at 3V, Integrated Ferroelectrics, Vol. 6, 1995, pp. 1
- [36] Vorotilov K.A., Yanovskaya M.I., Solovjeva L.I., et.al., Ferroelectric capacitors for integrated circuits, Microelec. Eng., Vol. 29, 1995, pp. 41-44
- [37] Noma Atsushi and Ueda Daisuke, Reliability study on BST capacitors for GaAs MMIC, Integrated Ferroelectrics, Vol. 15, 1997, pp. 69-78
- [38] Boyle T. J., H.N. Al-shareef, Ziller J.W., et.al., Non-traditional solution routes to ferroelectric materials, Integrated Ferroelectrics, Vol. 18, 1997, pp. 213-223
- [39] Zhu, X.-H., Chan, H.L.-W., Choy, C.-L., Wong, K.-H., Influence of ambient oxygen pressure on the preferred orientation, microstructures, and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films with compositionally graded structures [J]. Appl. Phys. A, 2003
- [40] Jain, M., Majumder, S. B., Katiyar, R.S., Bhalla, A.S., Novel barium strontium titanate $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ thin film composites for tunable microwave devices [J]. Materials Letters, Vol. 57, 2003, pp. 4232-4236
- [41] Chang Wontae, Horwitz James S., Chrisey Douglas B., Dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave applications, Integrated Ferroelectrics, Vol. 24, 1999, pp. 257-272
- [42] Dongwen Peng, Zhongyan Meng, Influence of buffer layer on dielectric properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films [J]. Microelectronic Engineering, Vol. 66, 2003, pp. 631-636
- [43] herner, S. B., Selmi, F. A., Varadan, V. V., Varadan, V. K., The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate [J]. Mater. Lett. Vol. 15, 1993, pp. 317-324
- [44] Cole, M.W., Joshi, P.C., Ervin, M.H., Wood, M.C., Pfeffer, R.L., The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications [J]. Thin Solid Films, Vol. 374, 2000, pp. 34-41

- [45] Jain, M., Majumder, S. B., and Katiyar, R. S., Miranda, F. A. and Van Keuls, F. W., Improvement in electrical characteristics of graded manganese doped barium strontium titanate thin films [J]. Appl. Phys. Lett. Vol.82, No. 12, 2003, 1911-1913
- [46] Kyoung-Tae Kim, Chang-II Kim, Structure and dielectric properties of Bi-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by sol-gel method [J]. Microelectronic Engineering, Vol. 66, 2003, pp. 835-841
- [47] Cole, M. W., Joshi, P. C., and Ervin, M. H., La doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications [J]. J. Appl. Phys., Vol. 89, No. 11, 2001, pp. 6336-6340
- [48] Chun-Sheng Liang, Jenn-Ming Wu, Electrical properties of W-doped $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films [J]. Journal of Crystal Growth, Vol. 274, 2005, pp. 173 - 177
- [49] Yongping ding and Zhongyan Meng, The ordered micro-domain in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films and its effect on phase transition, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, 2000, pp. 163-165
- [50] Yongping Ding, Chengyu Jin, Zhongyan Meng, The effects and mechanism of chemical additives on the pyrolysis evolution and microstructure of Sol-gel derived $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films, Thin Solid Films, Vol. 375, 2000, pp. 196-199
- [51] Yongping Ding, Chengyu Jin, Zhongyan Meng, Investigation on the amorphous-cryatalline transition and microstructure of CSD-derived BST thin film, Mater. Res. Bull., Vol. 35, 2000, pp. 1187-1193
- [52] Xiaofeng Liang, wenbiao Wu, Zhongyan Meng, Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified by Al_2O_3 addition, Materials Science and Engineering B, vol. 99, 2003, pp.366-369
- [53] Xiaofeng Liang, wenbiao Wu, Zhongyan Meng, Effect of acceptor and donor dopants on the dielectric and tunable properties of barium strontium titanate, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, 2004, pp. 2218-2222

第二章 掺杂钛酸锶钡陶瓷介电调谐性能及损耗机理

本章采用传统的电子陶瓷工艺(固相反应法)制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST)陶瓷, 研究 B 位受主 Cr 掺杂和 A 位施主 Bi 掺杂对钛酸锶钡陶瓷结构、介电及调谐性能的影响, 并在此基础上选择合适的组分, 制成 PLD 用靶材, 为块体陶瓷的薄膜化做好准备。

2.1 实验步骤

采用分析纯 BaCO_3 ($\geq 99.0\%$)、 SrCO_3 ($\geq 99.0\%$)、 TiO_2 ($\geq 99.0\%$) 及 Cr_2O_3 ($\geq 99.0\%$)、 Bi_2O_3 ($\geq 99.9\%$) 按 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.4\sim 5.0\%$, Cr 掺杂) 或 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=3\sim 10\%$, Bi 掺杂) 化学计量比配料, 用 ZrO_2 球加无水乙醇在塑料罐中混合球磨 24 h, 经烘干、过筛 (100 目), 然后在 1200°C 烟烧 2 h, 再经粉碎、研磨、过筛 (100 目), 加入适量 PVA (7%) 造粒, 在 150 MPa 下压成直径 12.5 mm 的圆片, 排胶后在 1440°C 烧结 4 小时得到陶瓷样品。将样品磨成 0.2 mm 厚, 双面被银以用于测试电性能。

通过阿基米德排水法测定样品的体密度。用日本 MAX-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 分析样品的相结构、结晶状况和表面形貌。采用 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪 (外接高压电源 Model 610D) 测定样品在室温下的介电与调谐性能。

2.2 Cr 掺杂 BST 陶瓷的结构与性能表征

2.2.1 结构表征

通过阿基米德排水法测定样品的体密度发现, 所有样品的体密度均达到理论密度的 97% 以上, 说明通过烧结, 各组分样品都形成了致密的陶瓷体。但当掺杂浓度 $\geq 1.0 \text{ mol\%}$ 时样品的相对体密度比低浓度掺杂时有所降低, 说明随着掺杂浓度的提高, 材料的致密度下降。

图 2.1 为不同浓度掺杂的 BST 陶瓷样品的 XRD 图谱, 可以看出, 所有样品均为立方钙钛矿结构且未发现可检测的第二相, 这说明掺杂离子已经进入晶胞结

构并与 BST 相形成固溶体。掺杂离子进入钙钛矿型晶体结构一般发生取代反应，占据晶格的格点位置。其取代的位置服从电中性原理和容忍系数关系，即外加离子所取代的位置，对系统造成最小的能量起伏和结构变化。 Cr^{3+} 离子的半径为 0.63 \AA 与 Ti^{4+} 离子的半径 0.68 \AA 相近，而远小于 Ba^{2+} , Sr^{2+} 离子的半径 1.34 \AA 和 1.12 \AA ，因此 Cr^{3+} 离子应该取代的是 Ti^{4+} 的位置，作为受主掺杂离子进入氧八面体中心。

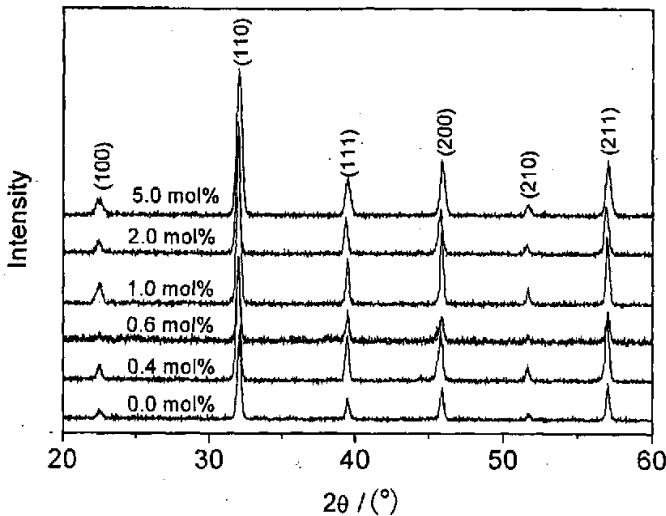


图 2.1 Cr 掺杂 BST 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.2.1 XRD patterns for $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics doped with various Cr contents

图 2.2 所示为样品自然表面的 SEM 照片，可以发现所有样品都具有致密的微观结构，各晶粒之间排列紧密。在较低浓度下样品的晶粒尺寸随掺杂浓度的增大而增大，然而当掺杂量进一步增加时，晶粒反而变小且不均匀。在 BST 陶瓷的烧结过程中，由于无机氧化物的蒸汽压较低，不利于气相传质，因此表面扩散为主要传质方式， Cr_2O_3 可以增大材料的表面扩散速度，促进晶粒的增长，但杂质含量达到一定浓度时，杂质离子倾向于向晶界或晶界附近聚集，抑制晶粒的生长，这与 Al 掺杂 BST 的情况相似^[1,2]。

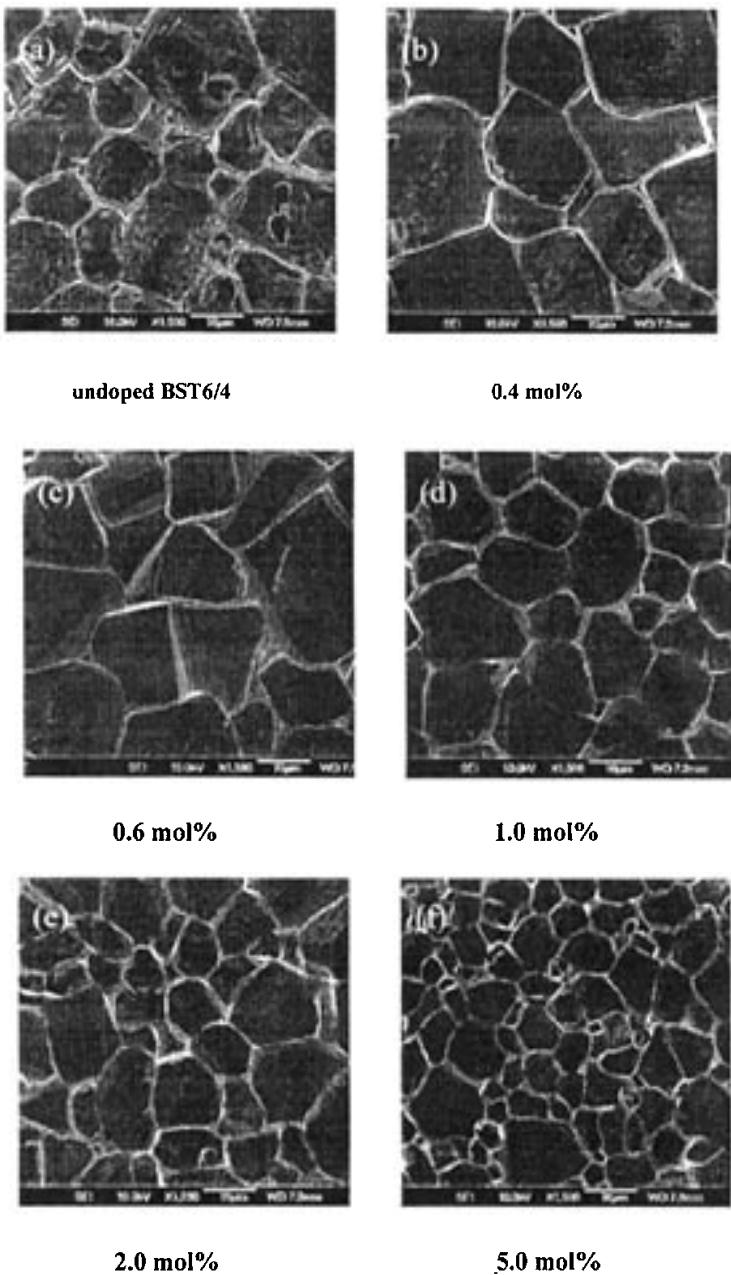


图2.2 Cr掺杂BST陶瓷的自然表面形貌

Fig. 2.2 SEM micrograph of BST ceramics doped with various Cr contents

2.2.2 频率特性

图 2.3 所示为 Cr 掺杂 BST 陶瓷样品的介电常数、介电损耗与频率的关系。当频率低于 10 MHz 时, 各组分的介电常数和介电损耗随频率的变化很小, 然而, 当频率高于 10 MHz 时, 介电常数迅速下降, 对应的介电损耗也急剧增大, 出现

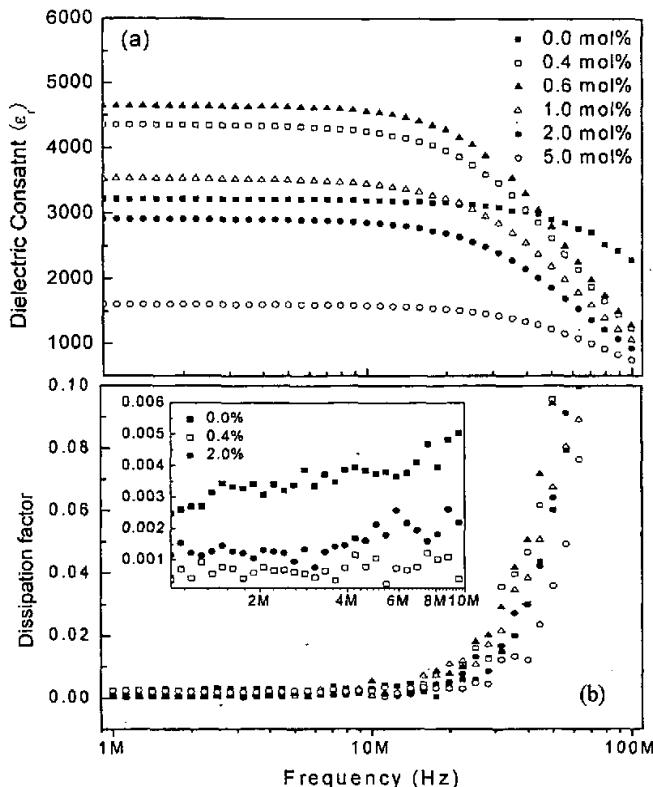


图2.3 Cr 掺杂BST陶瓷的介电频谱图

Fig. 2.3 (a) Dielectric constant and (b) dissipation factor as a function of frequency for Cr-doped BST ceramics. Inset shows dissipation factor as a function of frequency up to 10MHz.

弛豫现象, 而未掺杂样品的弛豫频率则在 30 MHz 以上。其原因可能是受主掺杂引起体系中氧空位浓度的增高^[1], 从而导致了样品中缺陷偶极子的浓度增大。由图 2.3 (a) 可以发现, 掺杂样品在 100 MHz 时介电常数均在 1000 左右, 而未掺杂样品则在 2000 以上, 可见在高频下掺杂导致体系的介电常数下降, 从而有利于材料在高频下的使用。

图 2.4 为不同 Cr 含量的 BST 陶瓷的介电常数和损耗与 Cr 掺杂含量的关系。从图中可以看出，在较低浓度下样品的介电常数随掺杂浓度的增大而增大，在 Cr 含量为 0.6 mol% 时达到最大值，随着 Cr 含量的进一步增加，陶瓷的介电常数呈快速下降的趋势。在低掺杂浓度下样品介电常数增大的原因可能是与陶瓷晶粒尺寸的大小有关。晶粒尺寸变大，结晶性变好，低介电常数的晶界数量减少，材料由于小信号交变电场导致的极化增强，从而介电常数增大。研究表明^[3,4]，掺杂离子进入 BST 体系后，更加趋向于聚集在晶界处，从而导致了陶瓷材料的组分不均匀性。在较低的掺杂浓度下，外加离子导致的这种不均匀性较小，而随着掺杂含量的进一步增加，掺杂引起的组分不均匀性逐渐变得不可忽略，从而导致样品的介电常数降低。

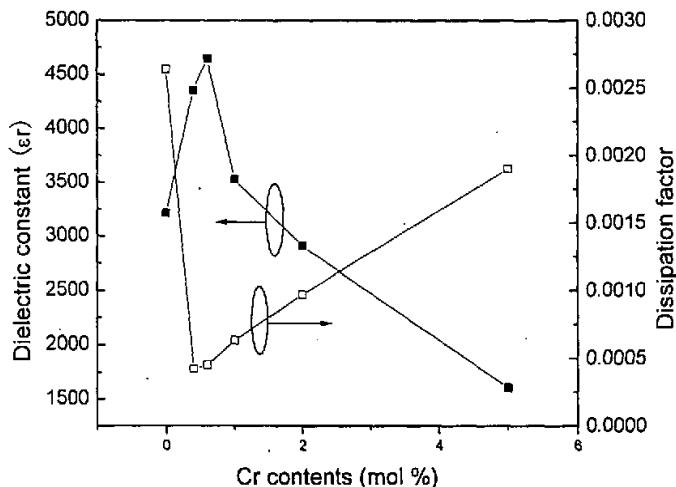


图 2.4 掺杂 BST 陶瓷介电常数与介电损耗随 Cr 含量的变化
Fig.2.4 Dielectric constant and dissipation factor vs Cr content, measured at 1MHz

从图 2.3 (b) 的插图与图 2.4 可以看出，少量的 Cr 掺杂可以明显降低材料的介电损耗，在 1MHz 下 0.4~0.6 mol% Cr 掺杂样品的介电损耗约为 5×10^{-4} ，而未掺杂样品的损耗在 2.5×10^{-3} 以上，但随着掺杂量的提高材料的损耗反而有所增大。 Cr^{3+} 离子的半径和 Ti^{4+} 离子相近，因此 Cr^{3+} 掺杂不会引起明显的晶格畸变，从而不会引起较大的晶格缺陷而产生附加的损耗。由图 2.2 可见当掺杂浓度较低时，样品的晶粒有所增大，导致材料中晶界数量减小，有利于降低体系的介电损耗。

对于含 Ti 陶瓷，其介电损耗往往与 Ti^{4+} 离子的变价相关^[2, 5]。在高温缺氧气氛下，陶瓷中的氧离子易挥发而形成氧空位，并伴随弱束缚电子，这些电子容易为 Ti^{4+} 所吸附，从而促使 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 转变。然而这些电子只要从晶格热运动中吸收很少的能量就可以处于激发状态，易于连续的从一个 Ti^{4+} 转移到另外一个 Ti^{4+} ，从而造成了较大的电子松弛极化损耗。

当 Cr^{3+} 进入 BST 体系后，在高温缺氧烧结气氛下 Cr^{3+} 离子会发生如下反应：



部分 Cr^{3+} 离子可以还原为 Cr^{2+} 离子，同时消耗氧空位的电离所产生的电子，阻止 Ti^{4+} 的还原，便有利于降低体系的介电损耗。同时 Cr^{3+} 和 Cr^{2+} 取代 Ti^{4+} ，作为受主掺杂离子可以中和氧空位的施主行为，抑制 Ti^{4+} 离子的还原，从而也减小了损耗。

另一方面，由于受主杂质的引入，体系的氧空位浓度会随之增加，此外随着掺杂量的提高，由于杂质离子在晶界处的偏析造成的结构缺陷也逐渐变得不可忽略，这都可能引起体系损耗的增大，因此在掺杂浓度较高时体系的损耗呈现出增大的趋势。

因此我们认为体系的介电损耗是由各种因素的综合效果所决定的，只有当各种受主与施主行为正好形成补偿，并且体系的结构缺陷较小时，体系才可能获得最小的损耗。在掺杂浓度较低时，由掺杂所引起的缺陷较小，其受主行为起主要作用，因此可以有效降低损耗，当掺杂浓度较高时，体系的缺陷和氧空位增多，损耗随之增大。

2.2.3 调谐特性

图 2.5 为在 1MHz 频率下，样品的调谐率和介电损耗与外加直流电场（最大电场强度为 10 kV/cm）的关系。可以看出样品的调谐率随外加直流电场的增大而增大，而介电损耗随外加电场的变化很小。当 Cr 含量 $\leq 1.0 mol\%$ 时，在不同的电场强度下样品的调谐率均比未掺杂样品有所提高。当外加电场强度为 10 kV/cm 时，0.4 mol% 和 0.6 mol% Cr 掺杂样品的调谐率分别可以达到 22.5% 和 23.3%，而纯组分 BST 陶瓷的调谐率为 15.2%。当外加电场为在 10 kV/cm 时，样品的调

谐率与品质因子与 Cr 掺杂量的关系如图 2.6 所示。可以发现，调谐率随 Cr 含量的变化曲线与图 2.4 所示的介电常数随 Cr 含量的变化曲线很相似。如前所述，介电常数较大的电介质材料较容易极化，系统的能量处在一种非稳定的状态，此时，介电常数容易受外加偏置电场的影响。因此 BST 陶瓷的介电常数与调谐率随 Cr 掺杂含量的变化呈现出相似的规律。从另外方面来讲，BST 陶瓷的调谐率与其内应力相关，晶粒大的样品其内应力也较小，电场对样品作用的有效性也较大，从而调谐率也较大。

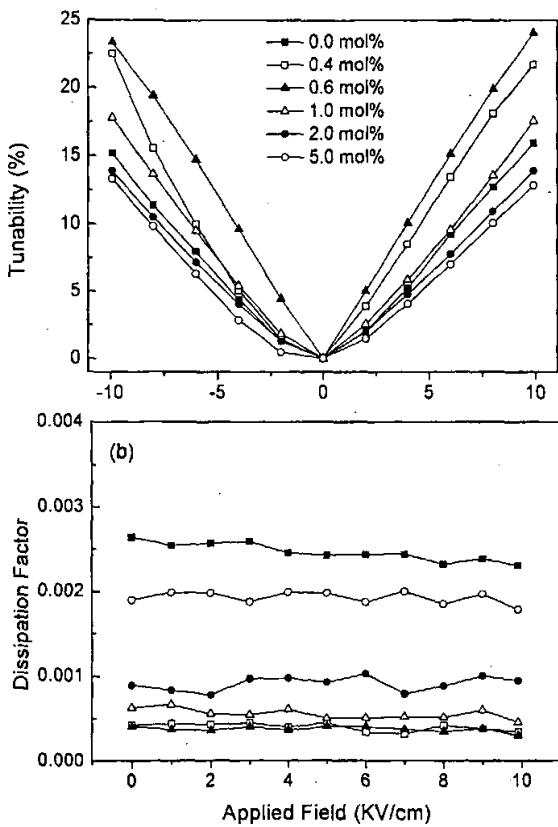


图 2.5 Cr 掺杂 BST 陶瓷的介电常数和介电损耗随外加电场的变化

Fig. 2.5. DC field dependence of (a) dielectric constant and (b) dissipation factor

由图 2.6 可以看出，掺杂后样品的品质因子均有所提高，最佳掺杂含量在 0.4 mol%~0.6 mol% 之间，其 FoM 值可达到 500 左右，远远大于未掺杂样品的 60.27，充分表明极少量的 Cr 掺杂可以有效改善 BST 体系的介电调谐综合性能。

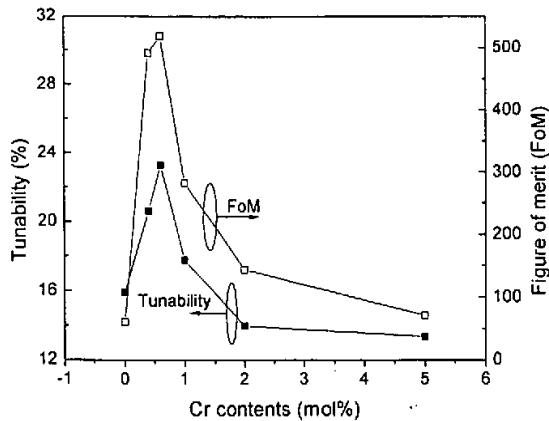


图 2.6 调谐率和品质因子随掺杂浓度的变化

Fig. 2.6 Tunability and FOM as a function of Cr contents,
measured at 1MHz

2.3 Bi 掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电与调谐性能

室温下 Bi 掺杂 BST 陶瓷的介电常数随外加直流偏置电场的变化如图 2.7 所示。可以发现，BST 陶瓷在 1 MHz 和零偏压下的介电常数，随着 Bi 含量的增大而增大，当 Bi 的含量为 4.0 mol% 时达到峰值。通过图 2.7 可以计算出，当外加

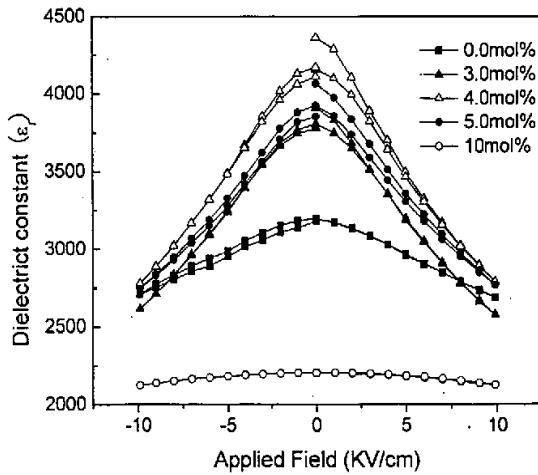


图 2.7 Bi 掺杂 BST 陶瓷的介电常数随外加直流偏置电场的关系

Fig. 2.7 DC field dependence of the dielectric constant for Bi doped BST
ceramics

电场为 10 kV/cm 时 BST 陶瓷的调谐率, 如图 2.8 所示。当 Bi 掺杂含量为 4.0 mol% 时, 样品的调谐率为 33.5%, 而未掺杂样品的调谐率仅为 15.2%, 调谐率约提高了一倍。然而, 遗憾的是, 在 BST 陶瓷的调谐率增大的同时, 其介电损耗也有所增大, 掺杂的效果最终可以通过优质因子 (FoM) 来衡量。如图 2.8 所示, 当 Bi 含量为 4.0 mol% 时, 其 FoM 值为 75.2, 而纯组分 BST 为 58.8, 相比来说 Bi 掺杂在一定程度上提高了 BST 陶瓷的综合性能。

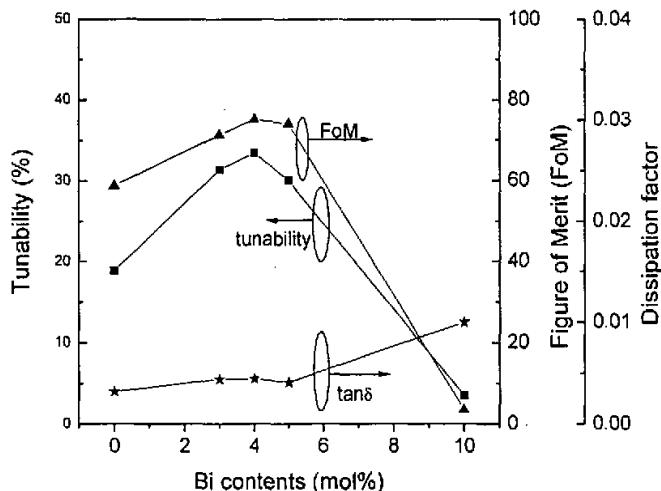


图 2.8 调谐率、损耗和品质因子随掺杂浓度的变化

Fig. 2.8 Tunability, Dissipation factor and FOM as a function of Bi contents, measured at 1 MHz.

文献资料^[6]表明 Bi_2O_3 为一种晶粒生长抑制剂, 因此根据上节的讨论, Bi 掺杂应该会导致 BST 体系的介电常数和调谐率减小。然而, 本文的实验结果显示在掺杂含量低于 4.0 mol% 时, 随着 Bi 含量的增加介电常数和调谐率呈上升趋势, 这可能与 Bi^{3+} 离子的特殊性质有关。 Bi^{3+} 离子的半径 (0.96 \AA) 小于 Sr^{2+} (1.12 \AA) 和 Ba^{2+} (1.34 \AA) 而远大于 Ti^{4+} (0.68 \AA), 且 Bi^{3+} 的极化率处于 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 之间 (Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Bi^{3+} 的极化率分别为 $6.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 、 $4.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 、 $6.12 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$)^[7]。Vugmeister 等^[8]提出, 半径小于晶格离子但极化能力较强的取代离子趋向于占据晶格中的非平衡位置。因此, Bi^{3+} 离子更倾向于取代 BST 陶瓷中 Sr^{2+} 离子的位置, 同时在 A 位产生带负电的空位, Bi^{3+} 离子与氧离子共同组成面心立方密堆时其邻近的氧八面体间隙都将减小, 导致氧八面体中心离子与邻近离子的

距离缩短，体系的非谐性相互作用增强，从而引起体系的调谐率增大。在 Bi 掺杂浓度 $\leq 4.0\text{ mol\%}$ 时，这种由于 Bi 掺杂引起的非谐性相互作用增强的效应起主要作用，然而当 Bi 含量继续增加时，由于掺杂引起的组分不均匀性作用也渐渐成为主要因素，从而导致介电常数和调谐率的降低。Bi 掺杂最突出的结果是在很大程度上提高了 BST 体系的调谐率，然而，也在一定程度上增大材料的介电损耗。我们可以考虑在采用 PLD 法提高 BST 体系陶瓷薄膜化的过程的氧气压力，抑制材料中氧空位的产生，也可以抑制施主掺杂引起的不利影响，所以，虽然对于块体陶瓷来说 Bi 掺杂对于材料的综合性能的改善不是很明显，但对于薄膜材料来说可能起到较明显的优化作用，从而也成为可以考虑的靶材组分。

2.4 本章结论

本章研究了 Cr、Bi 两种元素对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷靶材的掺杂改性作用，结果表明：

- (1) Cr 掺杂对 BST 体系的微结构有强烈的影响， 0.6 mol\% Cr 掺杂样品的晶粒尺寸最大，进一步增加 Cr 含量，晶粒变小且不均匀。通过烧结，Cr 离子可以进入 BST 晶胞结构并与体系形成固溶体，取代 Ti^{4+} 离子的位置。
- (2) 适量的 Cr 掺杂可以提高体系的调谐量，显著降低损耗，当掺杂量在 $0.4\sim 0.6\text{ mol\%}$ 之间时，陶瓷在 1 MHz 下的损耗可降低到 5×10^{-4} 以下，从而有效提高了材料的综合性能，其 FOM 值可达到 500。对 BST 陶瓷性能的优化为 PLD 法制备优质薄膜奠定了基础。
- (3) 讨论了 Cr 掺杂对 BST 损耗的影响机制。Cr 掺杂使 BST 体系介电损耗的显著降低可以归因于 Cr^{3+} 离子的还原与 Cr^{3+} 和 Cr^{2+} 离子的受主行为有效抑制了 Ti^{4+} 的变价；而且少量的 Cr 掺杂不会引起较大的晶格与结构缺陷而导致损耗的增大。
- (4) 研究了 Bi 掺杂对 BST 体系的介电调谐性能的影响。发现适量的 Bi 掺杂可以显著提高 BST 体系的调谐率，然而，也在一定程度上增大了介电损耗，导致改性效果不明显。

参考文献：

- [1] Liang, Xiaofeng, Wu, Wenbiao, and Meng, Zhongyan, Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified with Al_2O_3 addition [J]. *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 99, No. 1-3, 2003, pp.366-369
- [2] Wu Long, Chen Yih-Chien, Huang Cheng-Liang, Yi-Ping Chou, and Yuan-Tu Tasi, Direct-current Filed Dependence of Dielectric Properties in Alumina-Doped Barium Strontium Titanate [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 7, 2000, pp.1713-1719
- [3] Cole, M.W., Joshi, P.C., Ervin, M.H., Wood, M.C., and Pfeffer, R.L., The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications [J]. *Thin Solid Films*, Vol. 374, No. 1, 2000, pp.34-41
- [4] Cole, M. W., Hubbard, Ngo, C., E., Ervin, M., Wood, M., and Geyer, R. G., Structure– property relationships in pure and acceptor-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave device applications [J]. *J. Appl. Phys.* Vol. 92, 2002, pp.475
- [5] Michiura, N., Tatekawa, T., Higuchi, Y., and Tamura, H., Role of donor and acceptor ions in the dielectric loss tangent of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ dielectric resonator material [J], *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, No. 3, 1995, pp. 793-796
- [6] Kim, Kyoung-Tae, Kim, Chang-Il, Structure and dielectric properties of Bi-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by sol-gel method [J], *Microelectronic Engineering* Vol. 66, Issue: 1-4, 2003, pp. 835-841
- [7] Liqin Zhou, P. M. Vilarinho, and J. L. Baptista, Dielectric properties of bismuth doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Ceramics [J]. *J. Eur. ceram. soc.*, Vol. 21, 2001, pp. 531-534
- [8] Vugmeister, B. E., and Glinchuk, M. D., Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems [J]. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 62, 1990, pp. 993-1026

第三章 氧压对 BST 薄膜的微结构和电性能的作用

在 BST 薄膜的制备过程中，不可避免的会产生氧空位，大量的资料表明，氧空位的存在是导致介电损耗增加的主要原因之一。因此，对 PLD 法制备薄膜过程中的氧压的控制就理所当然的成为改善 BST 薄膜性能的重要途径。目前国内外已有不少研究^[1-5]报道了薄膜沉积过程中氧压力对 BST 薄膜的结构与电性能的作用。

本章系统研究了 PLD 制备 BST 薄膜的过程中，沉积氧压以及退火氧压对掺杂和纯组分 BST 的结构与微观形貌的影响，并讨论薄膜的结构与介电调谐性能的关系。

3.1 实验步骤

3.1.1 PLD 法制备 BST 薄膜的工艺流程

在本论文第二章中，已经研究了 Cr 掺杂对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷的介电调谐性能影响，研究结果表明，当掺杂量 $\leq 1.0 \text{ mol\%}$ 时，显著的改善了 BST 陶瓷的介电调谐性能。本论文将采用 PLD 法将 BST 块体陶瓷材料薄膜化，本章所采用的纯组分 BST 与掺杂 BST 靶材均采用第二章所描述的固相反应法制备。

本实验所采用的 PLD 系统由两部分组成：脉冲激光发生器和高真空沉积腔，分别由德国 TuiLaser 公司和中科院沈阳科学仪器研制中心有限公司制造。本实验所采用的 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗、烘干后，固定在可以转动的衬底托上，最高加热温度可以达到 800℃ 左右。靶材经过清洗后固定在可以转动的靶托上。

本章采用的靶材组成分别为 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ ，经 XRD 分析表明，均为单一的钙钛矿相，未发现第二相的存在。其 XRD 图谱如图 3.1 所示：

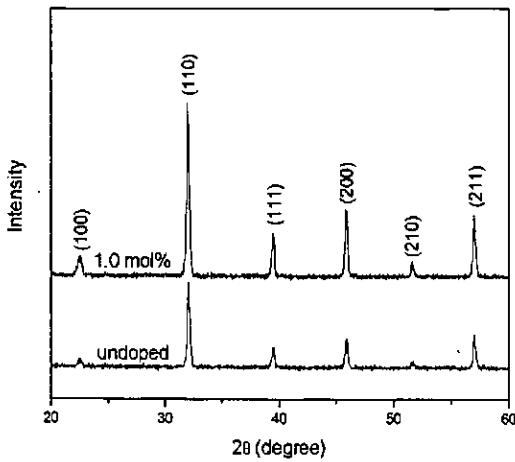
图 3.1 1.0 mol% Cr 掺杂及纯组分 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 靶材的 XRD 图谱

Fig. 3.1 XRD patterns of undoped and 1.0 mol% Cr doped BST ceramic targets

在沉积薄膜之前，真空腔的背底真空度达到 5.0×10^{-5} Pa 以上，然后加热衬底至 700°C，再充氧气到设定的压力，并保持动态平衡。为了在最大程度上降低薄膜厚度的不均匀性，在沉积薄膜之前调节靶材与衬底的转速。激光的能量密度与脉冲频率决定了腔内离子的蒸发速率，从而影响薄膜的沉积速率和薄膜的微观结构。本实验采用的激光能量为 150 mJ/pulse，根据聚焦光斑的面积可以计算出，激光的能量密度约为 3.0 J/cm²。采用的脉冲频率为 5 Hz。薄膜沉积之后在 800 °C 氧气氛下原位退火 90 min。

本章主要研究 PLD 方法制备 BST 薄膜的过程中，沉积氧压（5 mTorr、50 mTorr、200 mTorr，退火氧压 200 mTorr）和原位退火氧压（5 mTorr、200 mTorr，沉积氧压 5 mTorr）对 BST 薄膜的微观结构和介电、调谐特性的影响。

3.1.2 薄膜的结构与性能表征方法

BST 薄膜的应用和测试，通常要与电极材料组成金属-绝缘体-金属(MIM)结构，即 BST 薄膜电容器。为了有效测试薄膜的介电调谐性能，本实验在已经制备的 BST/Pt/Ti/SiO₂/Si 多层膜表面溅射 Pt，形成直径为 0.4 mm 的圆点阵列作为

上电极，构成 MIM 电极结构。薄膜的介电常数可以由平板电容公式计算：

$$\epsilon_r = C \frac{d}{s\epsilon_0}$$

其中，C为测试电容；d为薄膜厚度；s为上电极面积。薄膜在室温下的小信号电容及损耗由HP 4294A阻抗分析仪（Agilent 4294, Japan）测定。施加小信号振幅为0.5V；测试频率范围为10 kHz~10 MHz。

薄膜的相结构和微观形貌分别通过 Max-2000 型 X 射线衍射仪（XRD）和 XL 30 FEG 型场发射扫描电镜（FE-SEM）来分析。

3.2 沉积氧压的影响

3.2.1 结构表征

图 3.2 所示为分别在不同氧压（5 mTorr, 50 mTorr, 200 mTorr）下生长的纯组分和 1.0 mol% Cr 掺杂 BST 薄膜的 XRD 图谱。对比可知，氧分压对掺杂和纯组分 BST 薄膜取向的作用效果相近，在较低的氧压下，薄膜取向与衬底 Pt(111) 保持一致的 (111) 晶面择优取向，表现出一定的外延性质，而在较高的氧压下，薄膜表现为随机取向。

通过 XRD 图谱，可以计算薄膜的晶格常数，如表 3.1 所示：

表 3.1 不同氧压下生长的 BST 薄膜的晶格常数

Tab.3.1 lattice parameters of BST thin films deposited at different oxygen pressures

	5 mTorr	50 mTorr	200 mTorr
BST	3.9811 Å	3.9744 Å	3.9657 Å
doped BST	3.9889 Å	3.9714 Å	3.9598 Å
Pt substrates	3.9102 Å		

纯组分和 1.0 mol% Cr 掺杂 BST 陶瓷靶材的晶格常数分别为 3.9526 Å 和 3.9558 Å。由上表可知，纯组分和掺杂 BST 薄膜的晶格常数均大于相应的靶材，且随氧压力的提高而薄膜的晶格常数持续减小。文献资料表明^[6]，在较低的沉积氧压下薄膜的晶格常数的增加可能源于氧空位的增多。

此外，通过表 3.1 我们还可以发现，在 5 mTorr 下掺杂 BST 的晶格常数较纯组分 BST 大，随着氧压的增大，掺杂 BST 的晶格常数逐渐变得小于相同氧压下制备的纯组分 BST 薄膜的晶格常数。这一点可能与第二章所讨论的，Cr 在 BST 体系中存在变价有关。 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 的离子半径分别为 0.68 Å、0.63 Å、0.89 Å，在较低的氧压下，掺杂 BST 体系中存在半径较大的 Cr^{2+} 离子，导致其晶格常数比未掺杂样品大，而随着氧压的增高， Cr^{2+} 离子被 O_2 氧化成半径比 Ti^{4+} 离子小的 Cr^{3+} 离子，从而晶格常数减小。

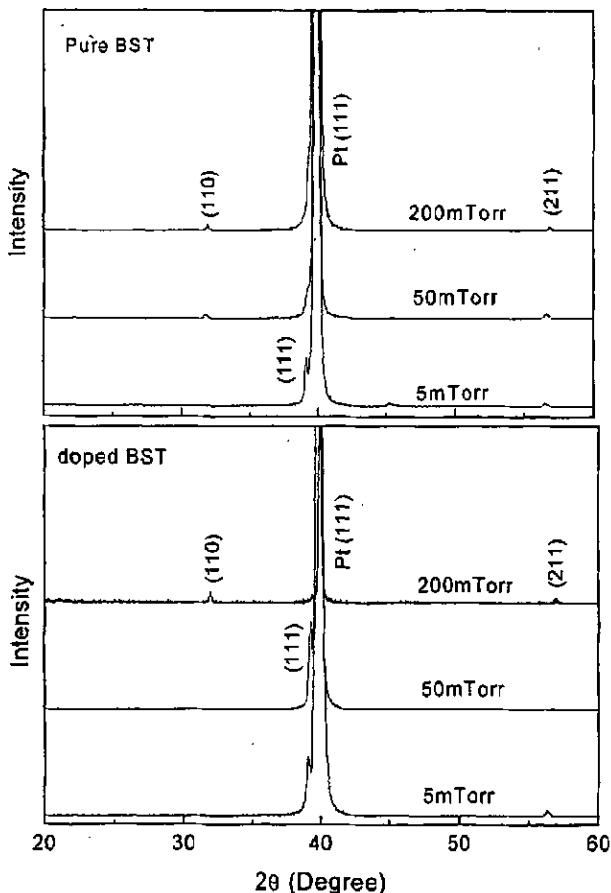
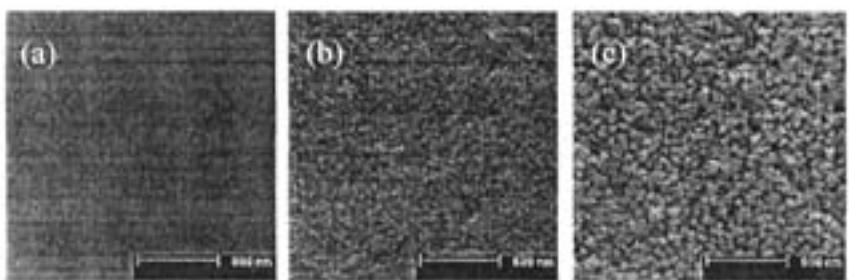


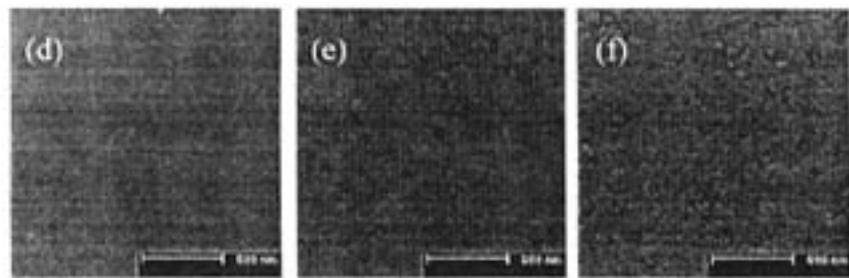
图 3.2 不同氧压下生长的纯组分及 1.0 mol% Cr 掺杂 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3.2 pure and 1.0 mol% Cr doped BST thin films deposited at different oxygen pressure

薄膜的外延性与薄膜和衬底之间的晶格失配以及粒子流在衬底表面的迁移率有关。一般来说，当薄膜与衬底之间晶格失配增大时会导致外延特性变差。在本实验中，低氧压下沉积的薄膜与 Pt 衬底的晶格失配较大，然而实验结果表明低氧压下生长的薄膜的外延性较好。其原因可能是在较高的氧压下，粒子流在到达衬底表面的过程中受到碰撞的几率增大，达到衬底表面时动能降低，导致在衬底表面的迁移率也降低，粒子没有足够的动能在衬底表面沿着衬底的取向进行排列。此外，在沉积薄膜的过程中充入腔内的 O₂ 温度（室温）较低，与激光照射形成的粒子流发生碰撞会降低粒子流的能量。



纯组分 BST 薄膜



1.0 mol% Cr doped BST 薄膜

图 3.3 不同氧压下生长的纯组分及 1.0 mol% Cr 掺杂 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 薄膜的表面 SEM 照片，(a)、(d) 5 mTorr, (b)、(e) 50 mTorr, (c)、(f) 200 mTorr

Fig. 3.3 FE-SEM images of the surface of Cr doped and pure BST thin films deposited at different oxygen pressures

图 3.3 为分别在不同氧压 (5 mTorr, 50 mTorr, 200 mTorr) 下生长的纯组分 (a, b, c) 和 Cr 掺杂 (d, e, f) BST 薄膜的表面 SEM 照片。从图中可以发现，随着氧压的提高，薄膜的致密度降低，这种现象对于未掺杂的 BST 薄膜更加明显。5

mTorr 下生长的薄膜致密、光滑，没有发现可见的晶界，50 mTorr 下生长的样品开始出现细小的晶粒，随着氧压的提高，薄膜晶粒进一步长大。Wang^[4]等采用 PLD 法制备 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ 时发现，在氧压在 0.1 Pa~10 Pa 时薄膜的表面粗糙度较小，当氧压大于 10 Pa 薄膜的表面粗糙度急剧增大，这与本文的结果相符。这可能是由于当沉积氧压较低时粒子到达衬底表面时能量较高，在衬底表面的迁移率较大，可以在衬底表面以层状生长模式生长。当沉积氧压提高，粒子流的自由程降低，在到达衬底的过程中受到碰撞的次数增多，以至于到达衬底表面时能量降低，迁移率较小，粒子更倾向于自己互相键合，薄膜以“岛状”模式生长，外延性变差。虽然，由于沉积氧压增大会导致实际到达衬底表面的粒子减少，但由于氧元素也是 BST 薄膜的成分之一，增大沉积氧压也促进薄膜生长，造成薄膜的致密度降低，从而形成图 3.4 所示的表面形貌。此外，掺杂 BST 薄膜由于 Cr 离子可以增大材料的表面扩散速度，因此其表面粗糙度比相同氧压下生长的未掺杂薄膜小。

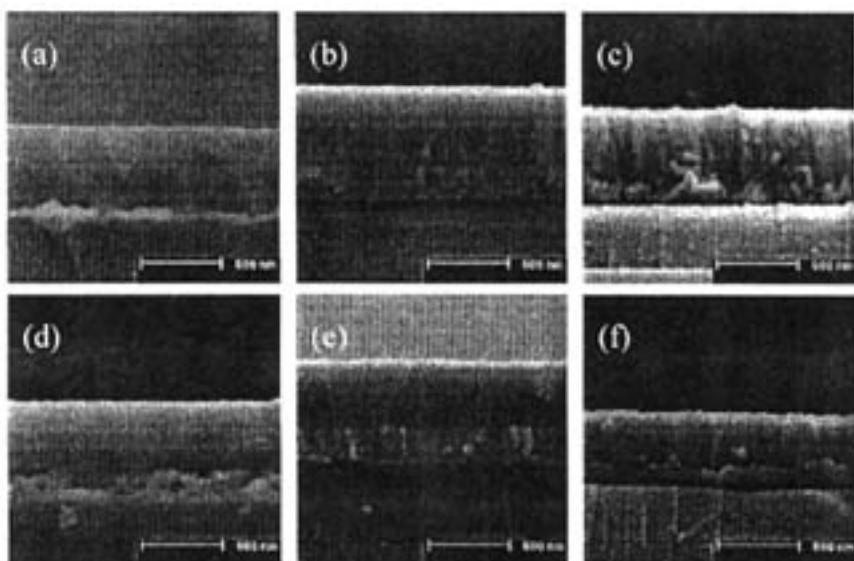


图 3.4 不同氧压下生长的纯组分及 1.0 mol% Cr 掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的断面 FE-SEM 照片。

(a)、(d) 5 mTorr, (b)、(e) 50 mTorr, (c)、(f) 200 mTorr

Fig. 3.4 cross-sectional FE-SEM images of the of Cr doped and pure BST thin films deposited at different oxygen pressures

图 3.4 所示为不同氧压下生长的纯组分及 1.0 mol% Cr 掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的断面 FE-SEM 照片。5 mTorr 氧压下生长的 BST 薄膜断面结构致密且没有发现可见的晶界，而 50 mTorr 下生长的薄膜断面呈现致密的纤维状结构（细小的柱状），当氧压力增大到 200 mTorr 时，纤维状结构转变为明显的柱状结构，但其组织也变得更加疏松。Zhu^[2]在研究氧压对组分梯度 BST 薄膜的结构影响时，也发现在 50~200 mTorr 之间薄膜呈“柱状”结构，而继续提高氧压薄膜的柱状结构转为“粒状”。对比纯组分 BST 薄膜与掺杂薄膜的断面结构，可见沉积氧压对两种组分的作用效果是相同的。

3.2.2 沉积氧压对 BST 薄膜的介电调谐性能的影响

图 3.5 所示为 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数、介电损耗随频率的变化关系。我们发现，所有样品的介电常数均随着频率的增高而减小，且随着氧压的增大，薄膜介电常数的这种所谓的“色散”现象变得更加明显。对于 5 mTorr 下生长的掺杂 BST 薄膜来说，其介电常数在测试频率范围内的变化很小。从图上可以看出，薄膜的介电损耗随着沉积氧压的增大而增大，且所有样品的介电损耗随频率的变化呈类似的趋势，在 1 MHz 左右时开始随着频率的增大而不断增大，不同的是在低氧压下生长的样品的损耗频谱曲线较平缓。

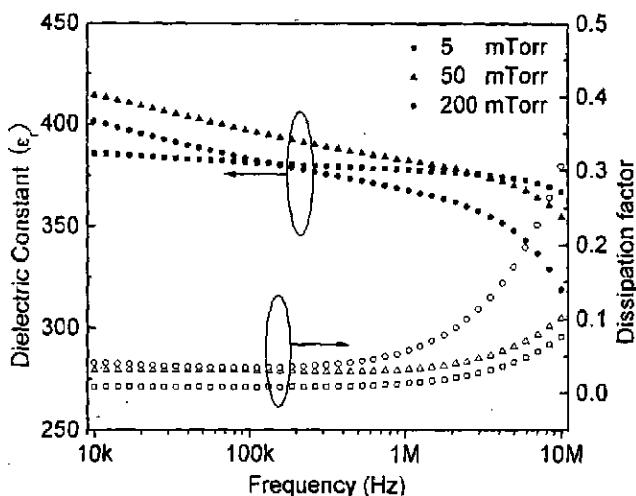


图 3.5 室温下 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化

Fig. 3.5 Dielectric constant and dissipation factor as a function of frequency, measured at room temperature.

在本论文的第二章提到，掺杂 BST 陶瓷在高频下的弛豫现象与受主掺杂导致的陶瓷中氧空位浓度的增加有关，且氧空位的存在往往伴随着弱束缚电子的产生，从而形成较大的介电损耗。本章中的实验结果与前面所述的结论似乎存在矛盾。在较高的氧压下生长的薄膜的氧空位浓度必然较小，然而有趣的是，其“色散”现象却表现得更明显。作者认为，出现这种现象的原因可以从薄膜的结构上来解释，如图 3.3 和图 3.4 所示，随着氧压的增大，薄膜的致密度明显降低，薄膜的断面由致密的“块状”状结构转变为细密的“纤维状”结构，随着氧压的继续增大薄膜组织转变为“柱状”。结构较松散的薄膜中存在的结构缺陷较多，往往会导致材料的弛豫现象的发生。此外，柱状生长为薄膜内带电粒子的运动提供了“快速通道”，从而使薄膜的因漏电导产生的介质损耗显著增加。

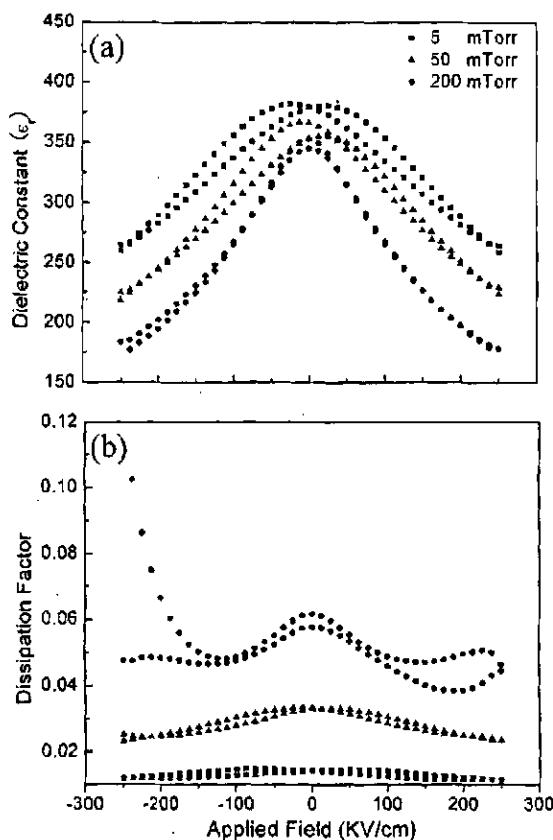


图 3.6 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随外加直流电场的变化

Fig. 3.6 DC filed dependence of dielectric constant and dissipation factor of the Cr doped BST thin films

图 3.6 所示为不同氧压下生长的 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随外加直流偏压的变化。从图 3.6 (a) 可以看出，随着沉积氧压的增大，样品随外加直流偏置电场变化的非线性增强。当外加偏置电场强度为 250 kV/cm 时，5 mTorr、50 mTorr、200 mTorr 下生长的 BST 薄膜的调谐率分别为 31.7%、40.4% 和 51.3%。图 3.6 (b) 进一步说明了随着沉积氧压的增大，薄膜的损耗增大。在电场的作用下，5 mTorr 和 50 mTorr 下生长的薄膜的介电损耗降低，然而当外加电场强度达到 100 kV/cm 以上时，200 mTorr 下生长的薄膜的损耗急剧上升。这是由于薄膜的柱状结构为薄膜内载流子提供了“快速通道”，从而导致薄膜在外电场的作用下漏导电流增大而造成很大的漏导损耗。此外，200 mTorr 下生长的 BST 薄膜的致密度的显著下降也是造成薄膜的电绝缘性变差的一个重要因素。综合薄膜的调谐率和介电损耗，我们可以计算薄膜的优质因子，得出当沉积氧压为 5 mTorr 时，薄膜具有最佳性能，其 FoM 值为 22.6。

丁永平^[11]在研究沉积氧压对 BST 薄膜（衬底为 LaAlO₃）的电性能的影响时，认为在 200 mTorr 下生长的 BST 薄膜具有最佳的介电与调谐性能，这可能与其采用的衬底有关，在单晶基片上容易获得外延生长的薄膜，因此氧压的增大并没有对 BST 薄膜的微观结构造成不利的影响，因此增大氧压主要表现为抑制氧空位的施主行为。本文的损耗与沉积氧压的关系与 Zhu^[1]类似，其实验结果为，在 5 mTorr 下生长的 BST 薄膜在 1 MHz 下的介电损耗最小。

由上述的讨论可知，薄膜沉积过程中的氧分压对 BST 薄膜的微观结构具有显著的影响，是影响薄膜介电、调谐性能的主要因素，相比而言，增大氧压对 BST 薄膜中的氧空位的抑制作用为次要因素。然而在较低的沉积氧压下 BST 薄膜的氧空位也较高，这不利于降低薄膜的介电损耗。在本文中没有给出沉积氧压与纯组分 BST 薄膜的介电、调谐性能的关系的相关数据。

3.3 退火氧压的影响

在不同的退火氧压（5 mTorr、200 mTorr）下处理的 Cr 掺杂样品，其断面 SEM 照片如图 3.7 所示，可见退火氧压对 BST 薄膜的微结构没有明显的影响。

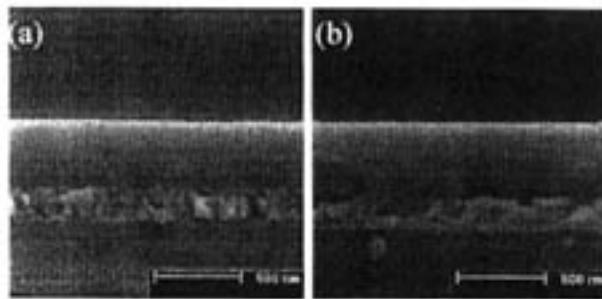


图 3.7 在不同氧压 (a) 5mTorr (b) 200mTorr 下退火的 Cr 掺杂 BST 薄膜的断面 FE-SEM 照片

Fig3.7 FE-SEM images of Cr doped BST thin films annealing at different oxygen pressures

图 3.8 为样品的介电常数和介电损耗的频率特性。我们可以发现，在 5 mTorr 氧压下退火的样品其介电常数比 200 mTorr 下退火处理的样品介电常数低，介电损耗也明显增大。随着频率的升高，5 mTorr 氧压下退火的样品的介电常数和介电损耗在 1 MHz 以上频率出现较大的“色散”。

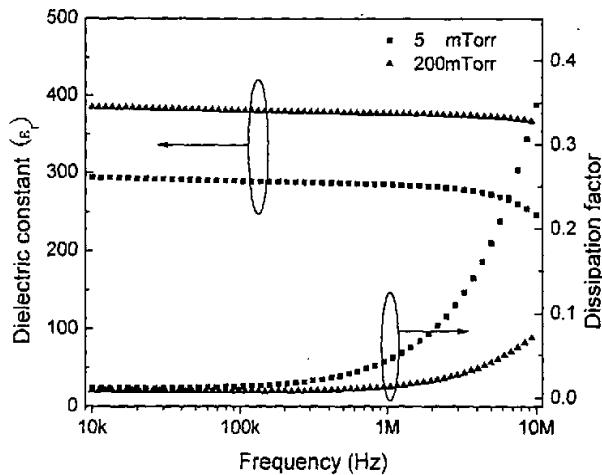


图 3.8 在不同氧压下退火处理的 BST 薄膜的介电常数和介电损耗的频率特性
Fig. 3.8 Frequency dependence of Cr doped BST thin films annealed at different oxygen pressures.

在低氧压下退火处理的样品介电常数的降低、损耗的增加与薄膜在沉积过程和退火过程中氧元素的散失有关。过多的氧挥发造成的 BST 晶格缺陷，导致薄膜介电常数的降低、介电损耗的显著增大和松弛极化弛豫的发生。因此，我们认为通过提高薄膜在原位退火过程中的氧压是一条可取的降低薄膜中氧空位浓度的可行途径。

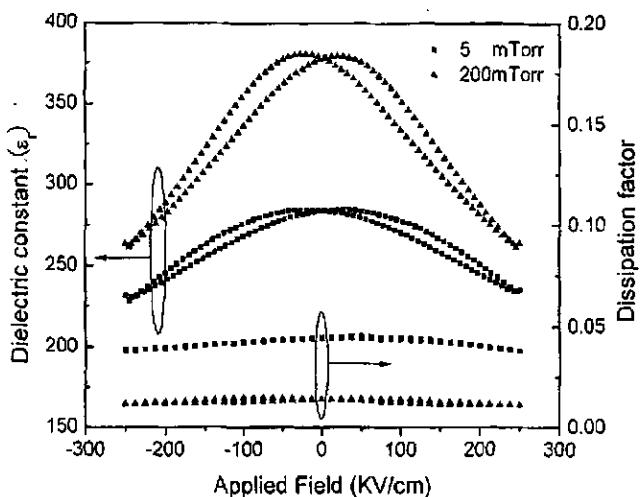


图 3.9 在不同氧压下退火处理的 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随外加电场的变化
Fig. 3.9 DC electric field dependence of Cr doped BST thin films annealed at different oxygen pressures.

图 3.9 所示为薄膜的介电常数和介电损耗与外加电场的关系。在 200 mTorr 氧压力下退火的 BST 薄膜其调谐率和介电损耗 (0 kV/cm) 分别为 31.7% 和 0.014, 与 5 mTorr 氧压下退火处理的薄膜相比均有很大的改善。

3.4 本章结论：

- (1) 降低沉积过程中的氧压有利于获得高度择优取向的薄膜。在低氧压下，薄膜趋向于与 Pt (111) 衬底保持相同的取向，而当氧压增大到 200 mTorr 时，薄膜的择优取向消失。改变沉积氧压可以控制薄膜的微观结构。随氧压的提高，薄膜的表面逐渐变得粗糙、松散，沉积氧压从 5 mTorr 提高到 200 mTorr，

薄膜的断面形貌从致密的“块状”逐渐向“纤维状”、“柱状”转变。

- (2) 降低薄膜的沉积氧压，薄膜的调谐率有所降低，但介电损耗也明显下降，在 5 mTorr 氧压下薄膜生长的薄膜具有最佳的综合性能，其调谐率、 $\tan \delta$ 和 FoM 分别为 31.7%、0.014 和 22.6。沉积氧压一方面显著影响薄膜的微观结构，一方面可以控制薄膜中的氧空位，然而前者的影响远远大于后者。
- (3) 退火过程中的氧压对薄膜的微结构没有明显的作用，但对薄膜的电性能具有显著的影响。提高退火过程中的氧压，可以提高薄膜的介电常数、调谐率，降低薄膜的损耗，从而改善其综合性能。
- (4) 综合来说，可以通过降低沉积氧压获得致密的薄膜结构，提高退火氧压降低薄膜中的氧空位浓度，从而获得优质的薄膜。

参考文献：

- [1]. Yongping Ding, Jiansheng Wu, Zhongyan Meng, Chan. H.L., Choy, Z. L., Oxygen pressure dependence of structural and tunable properties of PLD-deposited Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film on LaAlO₃-substrate [J]. Mater. Chem. and Phys. Vol. 75, 2002, pp. 220–224
- [2] Zhu, X. -H., Chan, H. L.-W., Choy, C.-L., and Wong, K.-H., Influence of ambient oxygen pressure on the preferred orientation, microstructures, and dielectric properties of (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin films with compositionally graded structures [J]. Applied Phsics A, 200
- [3] Ru-Bing Zhang, Chun-Sheng Yang, and Gui-Pu Ding, The effects of oxygen pressure on BST thin films deposited on multilayered bottom electrodes [J]. Mater. Lett., Vol. 59, 2005, pp. 1741-1744
- [4] Can Wang, Cheng, B. L., Wang, S. Y., Lu, H. B., Zhou, Y. L., Chen, Z. H., Yang, G. Z., Effects of oxygen pressures on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of (Ba_{0.02}Sr_{0.98})TiO₃ thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, Vol. 486, 2005, pp. 82-89
- [5] Goux, L., Gervais, M., Catherinot, A., Champeaux, C., Sabary, F., Crystalline and electrical properties of pulsed laser deposited BST on platinized silicon substrates [J]. Journal of Non-crystalline solids, Vol. 303, 2002, pp. 194-200
- [6] Wang, S. Y., Cheng, B. L., Can Wang, Lu, H. B., Zhou, Y. L., Chen, Z. H., Yang, G. Z., Dielectric properties of Co-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films fabricated by laser deposition [J]. Journal of Crystal Growth, Vol. 259, 2003, pp. 137-143

第四章 衬底温度和激光能量密度的影响

对于 PLD 法制备 BST 薄膜而言，沉积速率和衬底温度是影响薄膜沉积过程和薄膜组织的两个最重要的因素。在薄膜的沉积过程中，激光的能量密度在一定程度上决定了薄膜的沉积速率和粒子流的能量，衬底温度则影响入射粒子流在衬底表面的迁移率和形核速率，从而对薄膜的微观结构和电性能均具有重要的影响。

Kim^[1]等，研究了采用射频—磁控溅射法制备 BST 薄膜时衬底温度对薄膜的微波介电性能的影响，发现提高衬底温度会导致薄膜的介电常数和介电损耗的增大。Zhu^[2]等采用 PLD 法研究了衬底温度对 BST 薄膜介电和调谐性能的影响，发现只有在合适的衬底温度下薄膜才能同时获得较高的调谐率和较低的介电损耗。目前有关研究激光能量密度对 BST 薄膜电性能的影响还鲜见报道，因此，为了优化 PLD 法工艺条件，本章系统的研究了衬底温度和激光能量密度对 BST 薄膜的结构和电性能的影响。

4.1 衬底温度对 BST 薄膜的结构和介电性能的影响

本节实验采用 PLD 法在不同衬底温度下制备 1.0 mol% Cr 掺杂 BST 薄膜，实验步骤如第三章所述。采用的工艺条件如表 4.1 所示：

表 4.1 Cr 掺杂 BST 薄膜的制备条件
Tab.4.1 preparation conditions of Cr-doped BST thin films

Deposition parameters	Conditions
Substrates	Pt (111)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Target–substrate distance	4.3 cm
Substrate temperatures	700 °C, 750 °C, 800 °C
Laser energy density	3.0 J/cm ²
Laser repetition rate	5 Hz
Deposition oxygen pressure	5 mTorr
Annealing oxygen pressure	200 mTorr
Annealing temperature	800 °C
Annealing time	90 min

4.1.1 衬底温度对 BST 薄膜结构的影响

图 4.1 示出了不同衬底温度下生长的 BST 薄膜的 XRD 图谱。我们可以发现，在三个不同的衬底温度下沉积的薄膜均具有与 Pt (111) 衬底一致的高度 (111) 晶面择优取向。因本文实验选择的衬底温度都比较高，所以在所取的温度范围内薄膜的取向没有明显的变化。当衬底温度提高，薄膜的 (111) 晶面衍射峰的强度显著增强、且 FWHM 值也随衬底温度的升高而减小，这说明，提高衬底温度有利于改善薄膜的结晶状况。

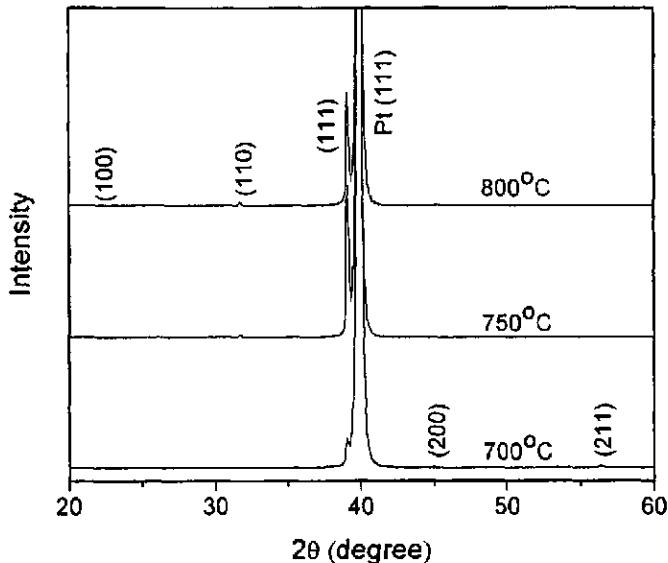


图 4.1 不同衬底温度下沉积的 Cr 掺杂 BST 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4.1 XRD patterns of Cr doped BST thin films deposited at different substrate temperatures

图 4.2 所示为在不同的衬底温度下沉积的薄膜的表面及断面的 SEM 照片。其中，(a) (b) (c) 分别为 700°C, 750°C, 800°C 下生长的 BST 薄膜的表面形貌，(a') (b') (c') 分别为 700°C, 750°C, 800°C 下生长的薄膜的断面结构形貌。所有样品的表面均未发现可见的晶界，断面均呈现为致密的“块状”形貌。薄膜的沉积过程包含了三个过程^[3]，即气相原子的沉积或吸附，表面扩散及体扩散过程。这些过程均受到过程激活能的控制，因此薄膜结构的形成将与沉积时的衬底相对

温度（衬底温度/沉积物质熔点）及沉积原子自身的能量密切相关。在薄膜的沉积过程中，衬底温度越高，则需要形成的临界核心的尺寸越大，形核的临界自由能势垒也越高。降低温度，临界形核自由能下降，形成的核心数目增加，薄膜倾向于形成晶粒细小的组织。因此想要得到粗大甚至是单晶结构的薄膜，一个必要的条件是适当的提高衬底温度，低温沉积往往导致多晶态的沉积组织。本实验所选取的衬底温度较高，因此，均获得了致密的类似外延单晶薄膜的组织。

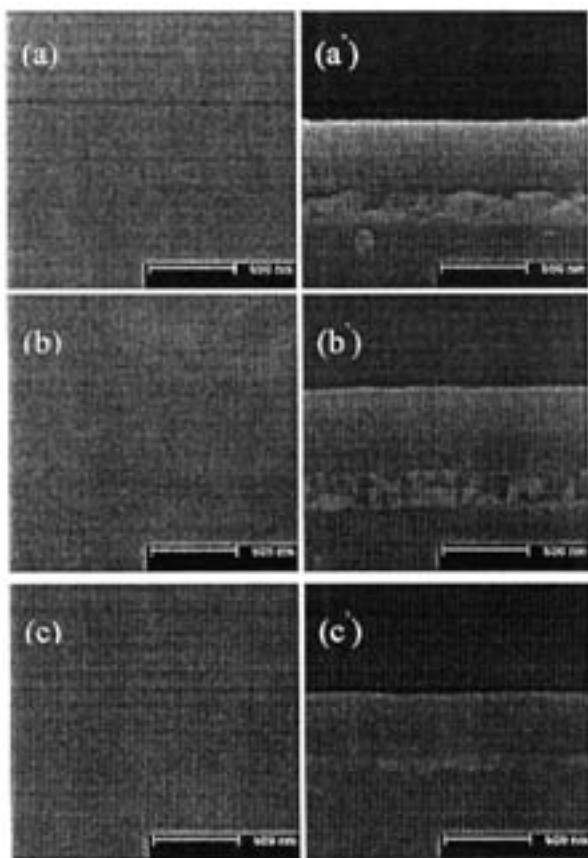


图 4.2. 不同衬底温度下生长的 Cr 摊杂 BST 薄膜的表面与断面 FE-SEM 照片, (a)、(a) 700℃, (b)、(b) 750℃, (c)、(c) 800℃。

Fig.4.2 FE-SEM images of surface and cross-section of Cr doped BST thin films deposited at different substrate temperatures.

4.1.2 衬底温度对 BST 薄膜的介电与调谐性能的影响

图 4.3 所示为不同的衬底温度下生长的 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电根据损耗的频谱曲线。由图中可以看出，随着衬底温度的提高，薄膜的介电常数降低、介电损耗上升。特别明显的是在 800°C 下生长的介电损耗和介电常数在频率高于 1 MHz 时出现了较大的色散。

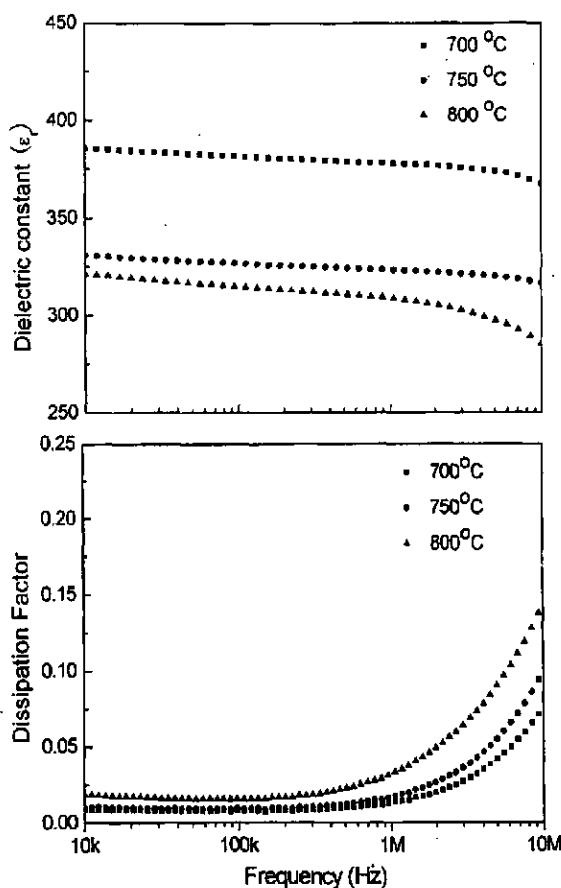


图 4.3 所示为不同衬底温度下生长的 BST 薄膜的介电常数和介电损耗的频率特性

Fig. 4.3 Frequency dependence of dielectric constant and dissipation factor of BST thin films deposited at different substrate temperatures.

根据 XRD 测试结果可知，当衬底温度较高时 BST 薄膜的结晶性较好，这与文献报道相似^[2]，然而反常的是薄膜的介电常数却降低了。Yang^[4]等在研究衬底

温度对 BST 薄膜的介电常数的影响时发现了类似的现象，衬底温度为 700℃时薄膜的介电常数最大，继续提高衬底温度到 750℃时，薄膜的介电常数有所降低。较可能的原因是，当衬底温度提高到一定程度时，在沉积过程中薄膜与衬底间的扩散变得更加严重，这不但导致薄膜介电常数的降低，而且也可能是造成薄膜介电损耗增大并出现较大的色散的原因。Kim^[5]等通过 AES 测试证明了在 700℃下热处理的 BST 薄膜与衬底之间存在扩散现象。然而，衬底温度对薄膜与衬底间的扩散的影响，建议以后采用 AES 等测试手段来验证。

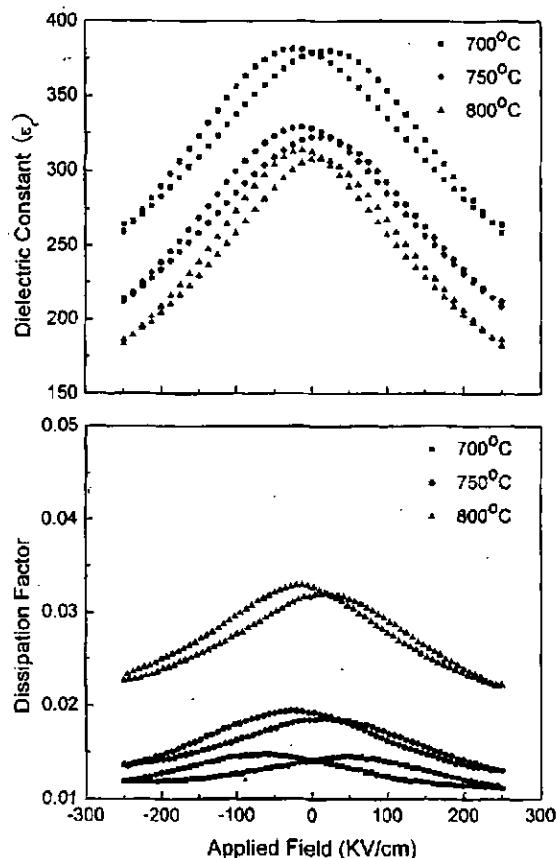


图 4.4 在不同衬底温度下生长的 BST 薄膜的介电常数和介电损害随外加偏置电场的变化
Fig. 4.4 DC electric field dependence of dielectric constant and dissipation factor of BST thin films deposited at different substrate temperatures, measured at room temperature and 1 MHz.

图 4.4 所示为室温下在不同的衬底温度下生长的 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随外加直流电场的变化。当最大外加电场为 250 kV/cm 时，通过式

(1.1) 可以算得 700°C、750°C、800°C 下生长的薄膜的调谐率分别为 31.7%、35.4% 和 40.4%。一般来说，薄膜的结晶程度越好，则调谐率也越大。

图 4.5 所示为在室温和 1 MHz 频率下，薄膜的调谐率、介电损耗和品质因子与沉积温度的关系。我们可以发现，薄膜的介电常数和介电损耗均随衬底温度的提高而提高，薄膜的综合性能最终由品质因子来决定。通过式 (1.3) 计算得在 700°C、750°C、800°C 下生长的薄膜的 FoM 值分别为 22.6, 18.6, 12.6，可见提高衬底温度虽然改善了薄膜的结晶性能，在一定程度上提高了调谐率，然而由于在较高的沉积温度下，薄膜与衬底间存在严重的扩散现象，薄膜的综合性能变差。因此，单靠提高衬底温度来获得性能优良的外延高取向薄膜的方法是不可取的。Zhu^[2] 等人在研究衬底温度对薄膜的介电性能的影响时也发现衬底温度过高或者过低，薄膜的介电性能均不会理想。

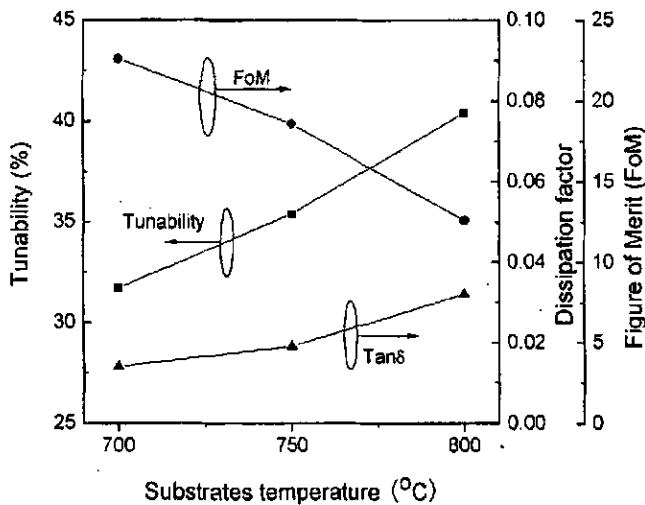


图 4.5 调谐率、介电损耗和品质因子与衬底温度的关系

Fig. 4.5 Tunability, dissipation factor and figure of merit with respect to substrate temperatures, measured at room temperature and 1MHz.

4.2 激光能量密度对 BST 薄膜的结构和介电性能的影响

本节实验采用 PLD 法以不同的激光能量密度在 Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si(100) 衬底上制备 1.0 mol% Cr 掺杂 BST 薄膜，实验步骤如第三章所述。采用的工艺条件如表 4.2 所示，其余工艺参数均与表 4.1 所列相同。

表 4.2 Cr掺杂 BST 薄膜的制备条件

Tab.4.2 Preparation conditions of Cr-doped BST thin films

Deposition parameters	Conditions
Substrate temperatures	700°C
Laser energy density	2.4 J/cm ² , 3.0 J/cm ² , 3.6 J/cm ²

4.2.1 BST 薄膜的结构与微观形貌

图 4.6 所示分别为 2.4 J/cm²、3.0 J/cm²、3.6 J/cm² 激光能量密度下生长的 BST 薄膜的 XRD 图谱。

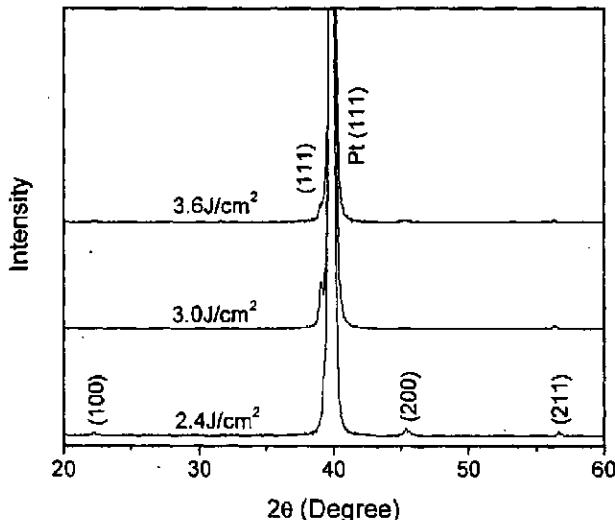


图 4.6 不同激光能量下生长的 Cr掺杂 BST 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4.6 XRD patterns of Cr doped BST thin films deposited with different laser energy density

对比可以发现激光能量密度对 BST 薄膜生长的影响。当激光能量密度为 2.4 J/cm² 时，薄膜中出现了较明显的 (100)、(200) 和 (211) 等晶面的衍射峰，而未发现 (111) 晶面的衍射峰，仔细观察可以发现 Pt (111) 晶面的衍射峰两侧并不对称，这意味着薄膜的 (111) 晶面的衍射峰可能是被 Pt (111) 晶面的衍射峰所覆盖了。当激提高光能量密度到 3.0 J/cm² 和 3.6 J/cm² 时，薄膜表现出高度的 (111) 择优取向。

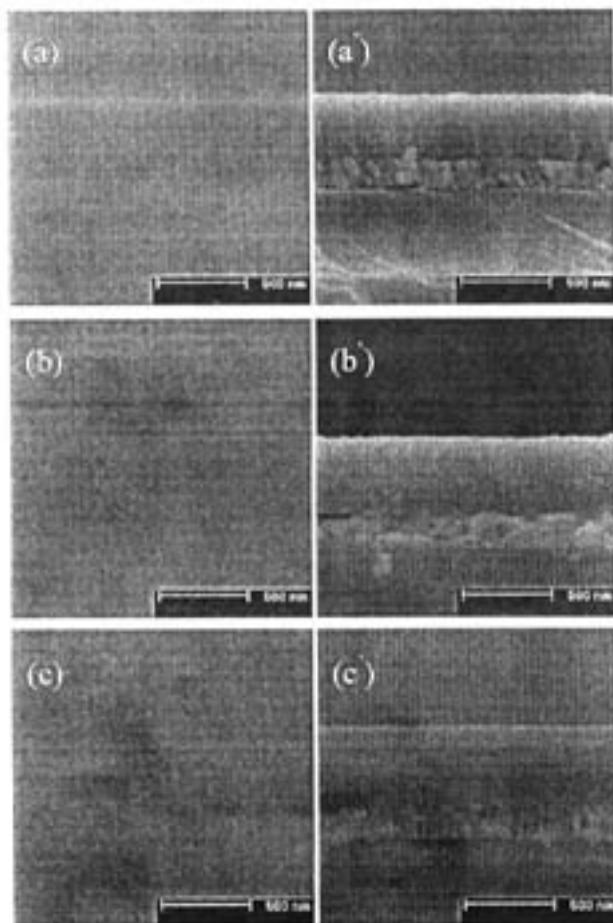


图 4.7 不同激光能量密度下生长的 Cr 摊杂 BST 薄膜的表面和断面的 FE-SEM 照片(a)、(a') 2.4 J/cm^2 ，(b)、(b') 3.0 J/cm^2 ，(c)、(c') 3.6 J/cm^2 。

Fig. 4.7 FE-SEM images of surface and cross-section of Cr doped BST thin films deposited with different laser energy density

图 4.7 所示为不同激光能量密度下生长的 Cr 摊杂 BST 薄膜的表面和断面的 FE-SEM 照片。其中(a)、(b)、(c)分别对应激光能量密度为 2.4 J/cm^2 、 3.0 J/cm^2 、 3.6 J/cm^2 时生长的薄膜的表面形貌；(a')、(b')、(c')则为不同激光能量密度下生长的 BST 薄膜的断面结构形貌。我们可以发现，三种条件下制备的 BST 薄膜的表面均平整、光滑，且无可见的晶界。这种微观结构似乎是原位退火独有的，有研

究^[6]表明，薄膜经过后续退火之后会发生重结晶，从而薄膜由“块状”结构转变为“粒状”或“柱状”结构。激光能量密度对薄膜的断面结构的影响较为明显，在 2.4 J/cm^2 的激光能量下生长的 BST 薄膜的断面呈“柱状”结构，而当激光能量提高，薄膜的倾向于生成致密的“块状”结构。

激光的能量密度决定了入射粒子的数量和初始能量，在其它条件不变时，激光的能量密度越大，蒸发出的粒子流的密度和能量也越大。粒子流的能量增大意味着在到达衬底表面时会有较大的动能，即具有较大的表面迁移率；粒子流的密度增大意味着在同一时间内到达衬底表面的粒子数目增大，即薄膜的沉积速率也增大。沉积速率增加将导致临界核心尺寸减小，临界形核自由能降低，在某种程度上相当于降低了沉积温度，将促使薄膜组织的晶粒发生细化。粒子在衬底表面的迁移率增大，有利于提高粒子的表面扩散和体扩散能力，从而促使薄膜以层状生长方式生长。激光的能量密度对薄膜结构产生的两种作用似乎存在着某种矛盾，一方面增大沉积速率导致晶粒细化，另一方面提高粒子能量促使薄膜倾向于外延生长。因此，充分利用激光能量密度的作用机理，选择合适的激光强度，可以制备出不同的取向和微观结构的 BST 薄膜。

4.2.2 激光能量密度对 BST 薄膜的介电与调谐性能

图 4.8 所示为不同的衬底温度下生长的 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电损耗的频谱曲线。薄膜的介电常数随激光能量的提高而降低，三种条件下制备的 BST 薄膜的介电常数随频率的变化均很小。激光能量为 3.6 J/cm^2 时薄膜的介电常数显著降低，这可以归因于其晶化程度的下降，而 2.4 J/cm^2 下生长的薄膜为致密的“柱状”结构，这种结构由于可以导致薄膜的极化沿着“柱状”结构发生偏转，因此可以获得较高的极化率，从而可以获得较高的介电常数。由图 4.8 还可以发现，激光的能量密度对薄膜的介电损耗有显著的影响，在 3.6 J/cm^2 条件下沉积的薄膜介电损耗最大，约在 1 MHz 以前， 2.4 J/cm^2 条件下生长的薄膜的损耗大于 3.0 J/cm^2 条件下生长的薄膜，而在 1 MHz 以后， 2.4 J/cm^2 条件下生长的薄膜的介电损耗最小。在低频下，漏导电流损耗对薄膜的介电损耗的贡献较大， 2.4 J/cm^2 条件下生长的薄膜为“柱状”结构，在第三章我们提到，薄膜的

“柱状”结构为载流子提供了“快速通道”，因此“柱状”结构的薄膜一般具有较大的漏导电流。

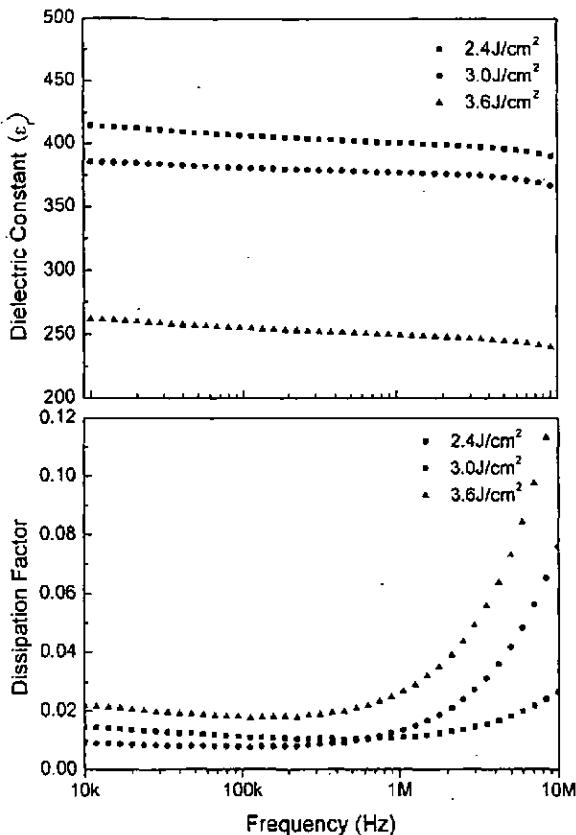


图 4.8 不同激光能量密度下生长的 BST 薄膜的介电常数和介电损耗的频率特性

Fig. 4.8 Frequency dependence of dielectric constant and dissipation factor of BST thin films deposited with different laser energy density

这里应该注意的是，在本章中提到的“柱状”结构和第三章中由于提高氧压导致薄膜形成的“柱状”结构有所异同。第三章中的“柱状”结构薄膜的介电损耗的急剧增大主要源于薄膜中大量存在的结构缺陷，这可以从薄膜的表面形貌来判断，在第三章中具有“柱状”断面织构的薄膜其对应的表面有晶粒出现，晶粒边界处的组织明显疏松，而在本章中的“柱状”结构对应的薄膜表面光滑平整，没有可见的晶界出现。

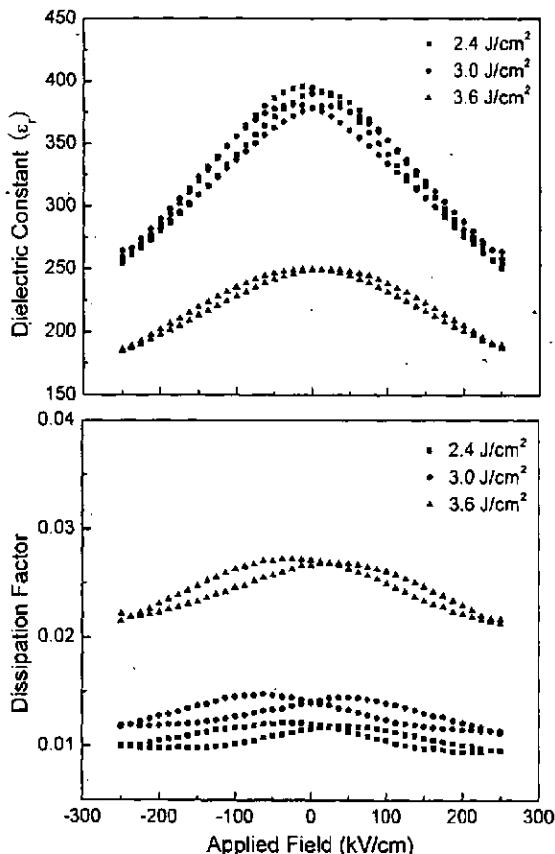


图 4.9 在不同激光能量密度下生长的 BST 薄膜的介电常数和损害随外加偏置电场的变化
Fig. 4.9 DC electric field dependence of dielectric constant and dissipation factor of BST thin films deposited with different laser energy density, measured at room temperature and 1MHz.

图 4.9 所示为采用不同的激光能量密度下生长的 Cr 掺杂 BST 薄膜的介电常数和介电损耗随外加直流电场的变化。通过式 (1.1)，当最大外加电场为 250 kV/cm 时薄膜的调谐率，可以算出 2.4 J/cm^2 、 3.0 J/cm^2 、 3.6 J/cm^2 下生长的薄膜的调谐率分别为 35.4%、31.7% 和 25.6%；在零偏压下，薄膜的介电损耗分别为 0.012、0.014、0.027，从而可以算出薄膜的品质因子，其结果如图 4.10 所示。

图 4.10 所示为在室温和 1 MHz 频率下，薄膜的调谐率、介电损耗和品质因子与激光能量密度的关系。对比可知 2.4 J/cm^2 条件下生长的 BST 薄膜具有最高的调谐率和最低的介电损耗，从而也具有最高的品质因子，即最佳的综合性能。

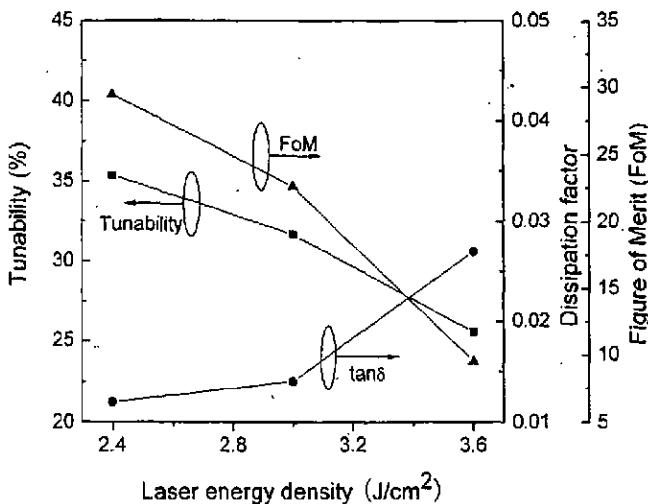


图 4.10 调谐率、介电损耗和品质因子与激光能量密度的关系

Fig 4.10 Tunability, dissipation factor and figure of merit with respect to laser energy density, measured at room temperature and 1MHz.

综合对 PLD 法制备 BST 薄膜过程中沉积氧压、退火氧压、衬底温度以及激光能量密度的讨论，作者认为在较低的沉积氧压 (5 mTorr)、高的退火氧压 (200 mTorr)、较低的衬底温度 (700°C) 和较低的激光能量密度 (2.4 J/cm^2) 的制备条件下，样品可以获得最佳的综合性能。然而，制备工艺来是一个不断研究、发展和完善的过程，需要长期的探索。

4.3 本章结论：

本章主要研究薄膜沉积过程中的衬底温度和激光能量密度对薄膜的结构和电性能的影响，结论如下：

- (1) 在 700°C, 750°C, 800°C 下制备的 BST 薄膜均呈高度的 (111) 择优取向，提高衬底温度可以促进薄膜的结晶。
- (2) 随着衬底温度的提高薄膜的调谐率明显提高，然而介电损耗也随之增大。综合样品在零偏压下的介电损耗，得出在 1 MHz 下，薄膜的品质因子分别为 22.6, 18.6 和 12.6，提高衬底温度导致薄膜的综合性能下降。

- (3) 激光能量密度对薄膜的取向和微结构有较大的影响。当激光能量为 3.0 J/cm^2 时，薄膜具有最明显的 (111) 取向。当激光能量密度为 2.4 J/cm^2 时，薄膜的断面形貌为“柱状”，提高激光能量密度薄膜断面形貌转为致密的“块状”。
- (4) 薄膜的介电常数随激光能量密度的提高而降低，在 1 MHz 以上薄膜介电损耗随激光能量密度的提高而增大。在 2.4 J/cm^2 下生长的薄膜的介电常数和介电损耗的频率稳定性较好。在 1 MHz 和 250 kV/cm 下， 2.4 , 3.0 , 3.6 J/cm^2 薄膜的调谐率分别为 35.4% , 31.7% 和 25.6% 。综合薄膜在零偏压下的损耗，可以得出当激光能量密度为 2.4 J/cm^2 时薄膜具有最佳的综合性能。
- (5) 采用较低的衬底温度和较低的激光能量密度有利于降低薄膜的介电损耗，从而提高薄膜的综合性能。

参考文献：

- [1] Tae-Gon Kim, Jeongmin Oh, Yongjo Kim, Taeho Moon, Kug Sun Hong, and Byungwoo Park, Crystallinity Dependence of Microwave Dielectric Properties in (Ba, Sr)TiO₃ Thin films [J]. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, 2003, pp. 1315-1319
- [2] Xiaohong Zhu, Dongning Zheng, Wei Peng, Jianguo Zhu, Xiaowu Yuan, Jie Li, Mingjian Zhang, Yingfei Chen, Haiyan Tian, Xiaoping Xu, Preparation, microstructure and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition [J]. Materials letters, Vol. 58, 2004, pp. 3591-3596
- [3] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京：冶金出版社，1999.10: 120
- [4] Guang Yang, Haoshuang Gu, Jie Zhu, Youqing Wang, The fabrication and characteristics of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Journal of Crystal Growth, Vol. 242, 2002, pp. 172 - 176
- [5] Kyung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Structure and dielectric properties of Bi-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films fabricated by sol-gel method [J]. Microelectronic Engineering, Vol. 66, 2003, pp. 835-841
- [6] Kun Ho Ahn, Sang Sub Kim, Suggi Baik, Change of conduction mechanism by microstructural variation in Pt/(Ba, Sr)TiO₃/Pt film Capacitors [J]. Journal of Applied Physics, Vol. 91, No. 1, 2002, 421-425

第五章 Cr掺杂对 BST 薄膜的介电调谐性能的影响

在本文的第二章中，研究了 Cr, Bi 两种元素对 BST 陶瓷的介电调谐性能的影响，发现适量的 Cr 掺杂对 BST 块体陶瓷的改性效果突出。第三和第四章系统研究了 PLD 法制备 BST 薄膜的工艺条件对薄膜的微观结构和介电性能的影响。本章在前几章的基础上，采用 PLD 法将 BST 陶瓷靶材薄膜化，并比较 Cr 掺杂对 BST 薄膜与块体材料的改性效果。

5.1 实验

本章实验采用 PLD 法制备 Cr 掺杂 BST 薄膜。薄膜的制备过程如第三章所述。为了对比 Cr 掺杂对 BST 薄膜和块体陶瓷的介电性能的作用效果，本章采用了与第二章中对应的靶材组分，即纯组分 BST 陶瓷、0.4 mol%、1.0 mol% 和 2.0 mol% Cr 掺杂 BST 陶瓷。采用的工艺条件如表 5.1 所示：

表 5.1 Cr 掺杂 BST 薄膜的制备条件
Tab.5.1 preparation conditions of Cr doped BST thin films

Deposition parameters	Conditions
Substrates	Pt (111)/Ti/SiO ₂ /Si (100)
Target-substrate distance	4.3 cm
Substrate temperatures	700 °C
Laser energy density	3.0 J/cm ²
Laser repetition rate	5 Hz
Deposition oxygen pressure	5 mTorr
Annealing oxygen pressure	200 mTorr
Annealing temperature	800°C
Annealing time	90 min

在第四章中得出最佳的激光能量密度为 2.4 J/cm²，然而在实际操作中受到实验室条件的限制，因此本章采用 3.0 J/cm² 的激光能量密度。

本章采用真空蒸发镀膜法在 BST/Pt (111)/Ti/SiO₂/Si 多层薄膜表面蒸镀 Au 作为测试薄膜介电、调谐性能时的上电极，电极的直径为 0.4 mm。（由于蒸镀的

Au 电极附着力较差，在测试时，沉积的 Au 电极极易擦除，造成实际的电极面积难以确定，导致计算薄膜的介电常数时产生误差，但不会对薄膜的调谐率的计算造成较大的影响，因此本章采用电容值来讨论薄膜的介电与调谐性能。)

5.2 结构与性能表征

图 5.1 所示为不同 Cr 掺杂浓度的 BST 薄膜的 XRD 图谱。结果表明所有样品均为立方钙钛矿结构，且掺杂没有引起体系的相结构的变化，证明 Cr 离子可以进入 BST 薄膜的晶格结构并与之形成固溶体。所有薄膜均呈现高度的 (111) 择优取向。

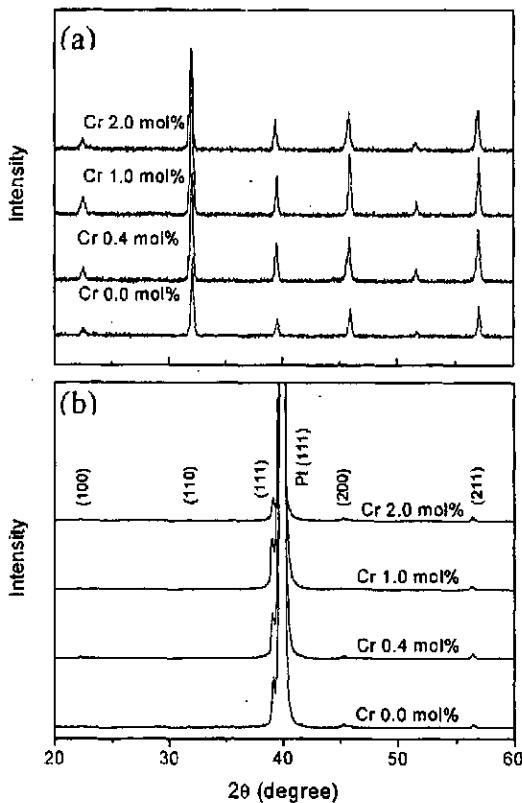


图 5.1 Cr 掺杂 BST 陶瓷 (a) 与薄膜 (b) 的 XRD 图谱
Fig. 5.1 XRD patterns of Cr doped BST ceramics (a) and thin films

通过计算，BST 薄膜与对应的陶瓷的晶格常数如表 5.2 所示：

表 5.2 Cr 掺杂 BST 薄膜与相应的靶材的晶格常数比较
Tab.5.2 comparison of lattice parameters for Cr doped BST thin films with bulk ceramics

	0.0 mol%	0.4 mol%	1.0 mol%	2.0 mol%
Bulk ceramics	3.9526 Å	3.9532 Å	3.9558 Å	3.9590 Å
Thin films	3.9811 Å	3.9849 Å	3.9889 Å	3.9912 Å
Pt substrates	3.9102 Å			

可以发现所有薄膜的晶格常数均比对应的陶瓷的晶格常数大。其中的原因，可能与薄膜中较多的氧空位有关^[1-3]。这与我们在第三章所描述的相对应，提高沉积过程中的氧压力可以降低薄膜的晶格常数，沉积氧压越高薄膜的晶格常数越接近相应陶瓷靶材。由于薄膜表现为与 Pt (111) 衬底保持一致的高度 (111) 择优取向，因此薄膜与衬底的晶格失配会导致较大的压应力。这将在一定程度上影响薄膜的外延性，这可以解释 2.0 mol%Cr 掺杂的 BST 薄膜的择优取向性较差。根据表 3.1，我们推断在 1.0 mol%Cr 掺杂 BST 薄膜中存在 Cr³⁺和 Cr²⁺两种价态。Wang^[4]等在研究 Co 掺杂 BST 薄膜时也提出了类似的关于掺杂元素的变价的观点，然而目前还没有研究用可靠的测试手段直接表征出来。

图 5.2 所示为不同 Cr 掺杂 BST 薄膜的表面和断面 FE-SEM 照片。薄膜的表面均呈图 5.2(a) (a') 所示的形貌，平滑、致密、无裂纹，且没有可见的晶界。由图 5.2(b), (c), (d), (e) 可见，在本章的实验条件下，Cr 掺杂对薄膜的断面结构也没有明显的改变，所有样品的断面均呈致密的“块状”结构，没有发现可见的晶界。薄膜的表面没有可见的晶界或晶粒，其可能的原因有：(1) 薄膜为非晶态、(2) 薄膜的晶粒细小、(3) 薄膜为以层状生长模式生长，为“块状”结构。通过 XRD 测试结果可以排除薄膜为非晶态的可能，图 5.2(a') 为薄膜放大到 10K 倍的表面 FE-SEM 照片，图中除了一些分散的类似粉尘的粒子（疑为测试时溅射的 Au 粒子）之外仍没有晶粒的形貌，从而也可以排除晶粒细小的可能。因此，我们认为所有薄膜均表现为外延的层状生长的趋势。

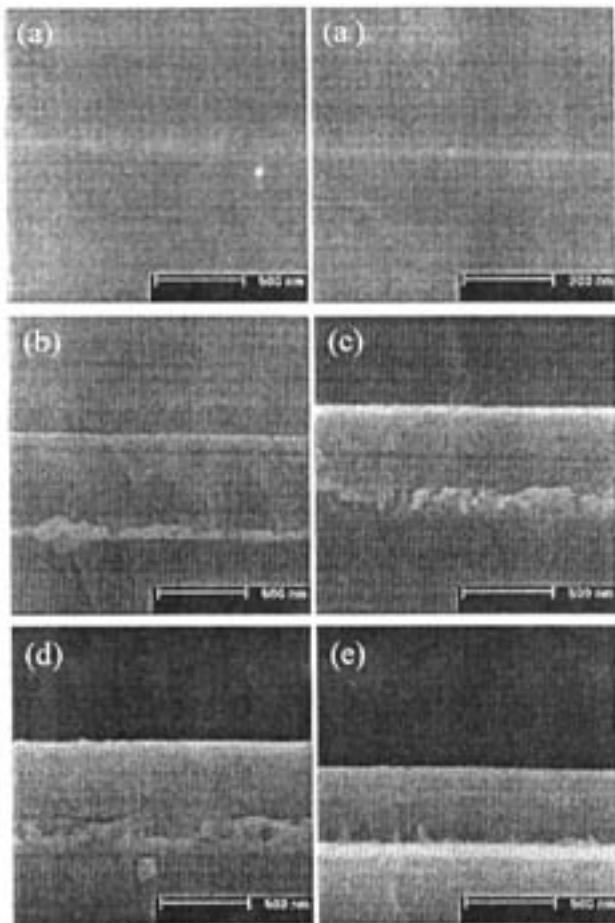


图 5.2 Cr 摻杂 BST 薄膜的表面与断面 FE-SEM 照片, (a) (a') 表面, (b) 纯组分 (c) 0.4mol%, (d) 1.0mol%, (e) 2.0mol%

Fig. 5.2 FE-SEM images of surface and cross-section of Cr doped BST thin films.

5.3 Cr 摻杂 BST 薄膜的介电与调谐性能

图 5.3 所示为 Cr 摻杂 BST 薄膜的介电频谱曲线。测试的频率范围为 1 kHz~100 MHz, 施加的小信号振幅为 500 mV。结果表明, 在 10 MHz 以下薄膜的电容率几乎不随频率的增高而变化。在 1 MHz 以下所有薄膜的介电损耗均在 0.01 左右, 随频率的变化较小, 摻杂对薄膜的损耗没有起到明显的影响, 然而, 当测试频率提高到 1 MHz 以上时, 所有薄膜的介电损耗均随频率的增大而明显

增大，比较明显的是所有掺杂薄膜的介电损耗均比未掺杂样品小，在 10 MHz 下，未掺杂、0.4 mol%、1.0 mol%、2.0 mol% Cr 掺杂薄膜样品的介电损耗分别为：0.03、0.018、0.015、0.024。可见在本章的实验条件下，Cr 掺杂能够显著降低薄膜在高频下的介电损耗。

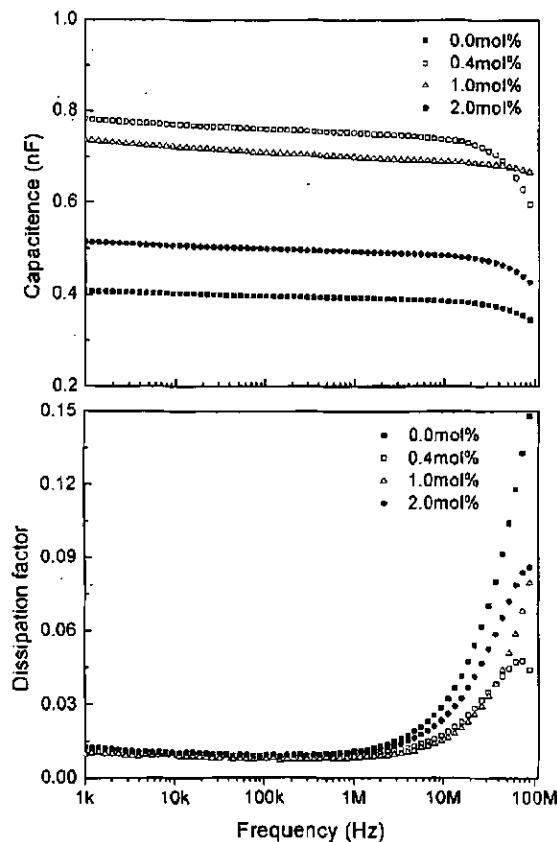


图 5.3 Cr 掺杂 BST 薄膜的电容率和介电常数与频率的关系

Fig. 5.3 Frequency dependence of capacitance and dissipation factor of Cr doped BST thin films.

在论文的第二章中提到，BST 陶瓷中存在的氧空位是其介电损耗的重要来源之一，受主掺杂可以在一定程度上抑制氧空位的施主效应，从而降低薄膜的损耗。大量的研究^[1-3]认为薄膜中存在比块体材料更多的氧空位，本章前面的讨论也得出了相同的结论，少量的 Cr 受主掺杂可以明显降低薄膜的介电损耗。因此，在

我们改善工艺条件（如提高薄膜退火时的氧压力）的同时，对薄膜进行受主掺杂也是一条降低薄膜损耗、提高薄膜综合性能的有效途径。

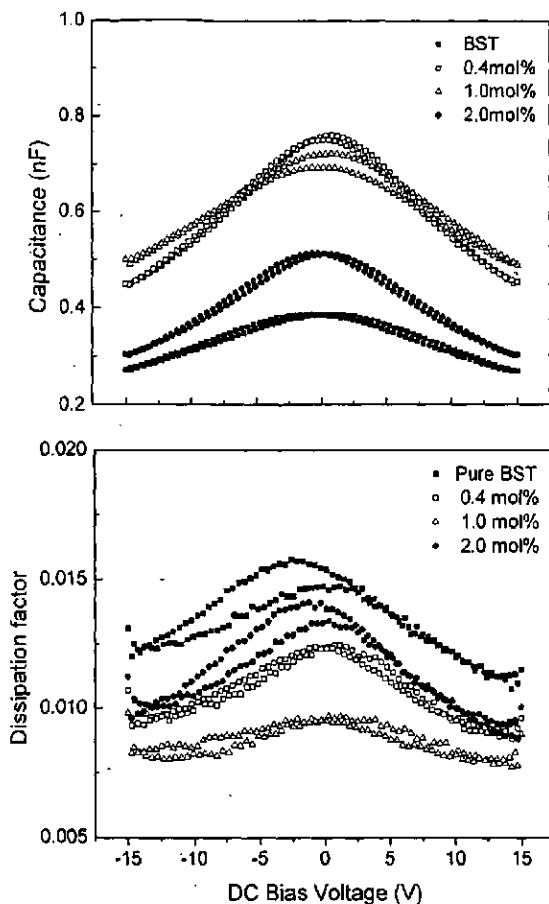


图 5.4 Cr 摆杂 BST 薄膜的电容率和介电损耗与外加直流偏压的关系

Fig. 5.4 DC bias voltage dependences of capacitance and dissipation factor of Cr Doped BST thin films, measured at room temperature.

图 5.4 所示为 Cr 摆杂 BST 薄膜的电容及介电损耗与外加直流电场的关系曲线。可以发现，掺杂对 BST 薄膜的电压非线性特性的作用，随着掺杂剂的加入，BST 薄膜的调谐率均有不同程度的提高。通过计算，在 15V 外加电场下，纯组分、0.4、1.0、2.0 mol% Cr 摆杂的 BST 薄膜的调谐率分别为 20.5%、34.4%、33.8% 和 31.7%。本文的第二章中对 BST 块体陶瓷进行 Cr 摆杂时也有类似的结果。

Kim^[5]等采用 Sol-Gel 法对 BST 薄膜进行 Cr 掺杂时也发现，Cr 掺杂可以显著提高薄膜的调谐率，这与本文的实验结果相符合。此外，Wang^[6]等在采用射频磁控溅射法研究 Y³⁺对 BST 薄膜的掺杂效果时，也得出了与本文类似的结果，Y 掺杂 BST 薄膜的调谐率与纯组分 BST 薄膜相比有显著的提高。

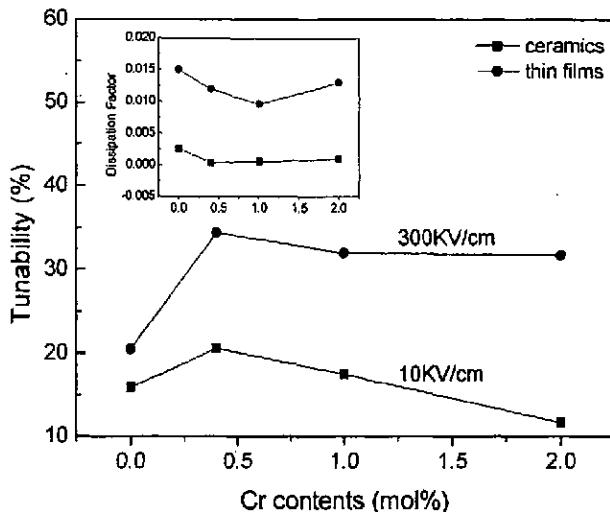


图 5.5 BST 陶瓷与薄膜的调谐率和介电损耗（插图）与 Cr 掺杂浓度的关系比较

Fig. 5.5 Tunability and dissipation factor of BST ceramics and thin films with respect to Cr contents, measured at 1MHz and room temperature.

图 5.5 为 Cr 掺杂 BST 块体与薄膜材料的调谐率与介电损耗（插图）随 Cr 掺杂含量的变化。我们可以发现薄膜的调谐率变化关系与块体陶瓷类似，当 Cr 掺杂含量 $\geq 0.4 \text{ mol\%}$ 时，薄膜与块体陶瓷的调谐率均随 Cr 含量的增大而变小。Cole^[7]等认为，掺杂元素在薄膜中主要分布在晶界处。当掺杂含量较高时，薄膜的组分不均匀性增大导致薄膜介电调谐率下降。然而，不同的是掺杂薄膜的调谐率均比纯组分 BST 薄膜的大，而对于块体陶瓷而言，当 Cr 含量 $> 1.0 \text{ mol\%}$ 时，样品的调谐率比未掺杂样品低。可以解释为 BST 陶瓷薄膜化之后，其微观组分不均匀性有所改善，因此在较大的掺杂浓度下仍保持了较大的调谐率。对于薄膜材料来说， 1.0 mol\% Cr 掺杂样品的介电损耗最小，在零偏压下为 0.0096，而对于块体陶瓷来说， 0.4 mol\% Cr 掺杂样品的介电损耗最小，这与前面所讨论的薄膜中氧空位浓度比陶瓷样品大的结论相符合，因为较高的氧空位浓度需要更多的

受主离子来中和。

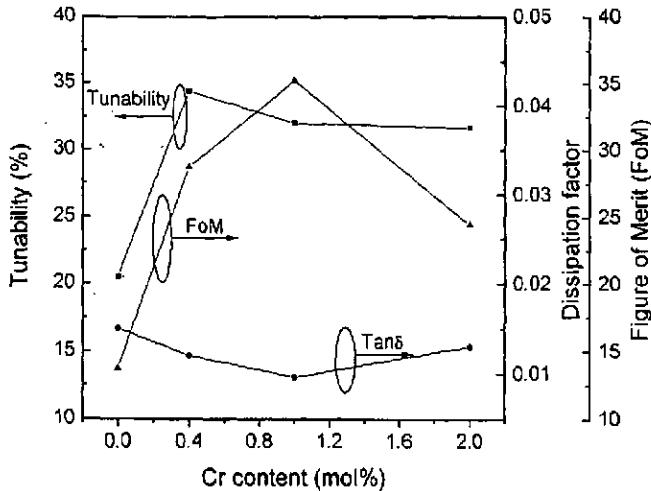


图 5.6 薄膜调谐率、介电损耗和品质因子与 Cr 掺杂含量的关系

Fig. 5.6 Tunability, dissipation factor and figure of merit of BST thin films with respect to Cr doping contents, measured at 1MHz and room temperature.

图 5.6 所示为 Cr 掺杂 BST 薄膜的调谐率、介电损耗和品质因子与 Cr 掺杂含量的关系。可以发现，在 1 MHz 下，所有掺杂样品的品质因子均比纯组分样品有所提高，当掺杂含量为 1.0 mol% 时，薄膜具有最高 FoM 值，为 35.2，而未掺杂样品的 FoM 值仅为 13.7。目前已有不少关于对 BST 薄膜掺杂的研究，如第一章表 1.2 所列，本文的实验结果已经达到甚至超过国际上发表的同类文献。与目前国际上发表的 Mg^{2+} ^[7,8]、 Al^{3+} ^[9]、 Bi^{3+} ^[10]、 Co^{3+} ^[4]、 Ni^{2+} ^[11]、 Y^{3+} ^[6] 等掺杂元素相比，本文所采用的 Cr^{3+} 掺杂既降低了薄膜的损耗，也在一定程度上提高了调谐率，调和了目前普遍存在的介电损耗的降低总是伴随调谐率的减小的矛盾，从而在更大的程度上提高了薄膜的综合性能。值得指出的是，薄膜的 FoM 仍较相应的块体材料小约一个数量级，说明薄膜的介电、调谐性能仍具有改善与提高的潜力，需要进一步研究。

5.4 本章结论

本章采用 PLD 法制备了 Cr 掺杂 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 薄膜，讨论了掺杂对 BST 薄

膜的结构和电性能的影响，结果表明：

- (1) XRD 测试表明所有 Cr 掺杂 BST 薄膜均为立方钙钛矿结构，且具有与衬底一致的高度 (111) 择优取向。随着 Cr 掺杂含量的增大，薄膜的晶格常数增大，所有薄膜的晶格常数均大于相应的靶材。在本章的制备条件下，Cr 掺杂对 BST 薄膜的表面和断面形貌没有明显的影响，所有制备的薄膜表面致密、光滑、无裂纹，断面为致密的“块状”织构，薄膜的表面和断面均没有可见的晶界。
- (2) 在 10 MHz 以下，薄膜的电容率几乎不随频率的增高而变化。当频率提高到 1 MHz 以上时，Cr 掺杂 BST 薄膜的介电损耗比纯组分样品有明显的降低。Cr 掺杂对 BST 薄膜的调谐特性有显著的作用，在 15V 的外加直流偏压下，纯组分样品的调谐率为 20.5%，而所有掺杂样品的调谐率都在 30% 以上。
- (3) 在室温、1MHz 频率、零偏压下，对于薄膜材料来说，1.0 mol%Cr 掺杂 BST 薄膜具有最低的介电损耗为 0.0096；而对块体材料，当掺杂含量为 0.4 mol% 时 BST 薄膜的损耗最低（约 5×10^{-4} ）。这说明薄膜材料中存在的氧空位浓度比块体材料更高。此外，当 Cr 掺杂浓度较高时，薄膜材料仍保持了较高的调谐率，而块体材料则随掺杂含量的提高而急剧下降，说明陶瓷材料薄膜化之后组分不均匀性有所改善。综合薄膜的调谐率和在零偏压下的介电损耗，可以计算纯组分、0.4、1.0、2.0 mol% Cr 掺杂薄膜的 FoM 值分别为 13.7、28.7、35.2 和 24.4，说明 1.0 mol%Cr 掺杂 BST 薄膜具有最佳的综合性能。本文的研究结果已经达到甚至超过目前国际上发表的同类文献的研究水平。

参考文献:

- [1] Yongping Ding, Jiansheng Wu, Zhongyan Meng, Chanc, H. L., Choy, Z. L., Oxygen pressure dependence of structural and tunable properties of PLD-deposited $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film on LaAlO_3 -substrate [J]. Materials Chemistry and Physics, Vol. 75, 2002, pp. 220–224
- [2] Can Wang, Cheng, B.L., Wang, S.Y., Lu, H.B., Zhou, Y. L., Chen, Z.H., Yang, G.Z., Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of $(\text{Ba}_{0.02}\text{Sr}_{0.98})\text{TiO}_3$ thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, Vol. 485, 2005, pp. 82 – 89
- [3] Kim, W. J., Chang, W., Qadri, S. B., Pond, J. M., Kirchoefer, S. W., Chrisey, D. B., and Horwitz, J. S., Microwave properties of tetragonally distorted $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films [J]. Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 9, 2000, pp. 1185-1187
- [4] Wang, S.Y., Cheng, B.L., Can Wang, Lu, H.B., Zhou, Y.L., Chen, Z.H., Yang, G.Z., Dielectric properties of Co-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition [J]. Journal of Crystal Growth, Vol. 259, 2003, pp. 137 – 143
- [5] Kyoung-Tae Kim, Chang-II Kim, The effect of Cr doping on the microstructural and dielectric properties of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ thin films [J]. Thin Solid Films, Vol. 472, 2005, pp. 26– 30
- [6] Ruey-Ven Wang, Paul C. McIntyre, John D. Baniecki, Kenji Nomura, Takeshi Shioga, Kazuaki Kurihara, and Masatoshi Ishii, Effect of Y doping and composition-dependent elastic strain on the electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films deposited at 520°C [J]. Applied Physics Letters, Vol. 87, 2005, pp. 192906 1-3
- [7] Cole, M.W., Joshi, P.C., Ervin, M.H., Wood, M.C., Pfeffer, R.L., The influence of Mg doping on the materials properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films for tunable device applications [J]. Thin Solid Films, Vol. 374, 2000, pp. 34-41
- [8] Wontae Chang, Louise Sengupta, MgO -mixed $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications [J]. J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 7, 2002, pp. 3941-3946
- [9] Chong, K. B., Kong, L. B., Linfeng Chen, Yan, L., Tan, C. Y., Yang, T., Ong, C. K.,

- Osipowicz, T., Improvement of dielectric loss tangent of Al_2O_3 doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films for tunable microwave devices [J]. *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 3, 2004, pp. 1416-1419
- [10] Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Structure and dielectric properties of Bi-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by sol-gel method [J]. *Microelectronic Engineering*, Vol. 66, 2003, pp. 835-841
- [11] Mi-Hwa Lim, Hyun-Suk Kim, Nan-Young Kim, Ho-Gi Kim, Il-Doo Kim, Seung Eon Moon, Min-Hwan Kwak, Han-Cheol Ryu, Su-Jae Lee, Frequency and Voltage Dependent Dielectric Properties of Ni-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thin Films [J]. *Journal of Electroceramics*, Vol. 13, 2004, pp. 239-243

第六章 总结与展望

6.1 总结论

本文采用传统的固相反应法分别制备了 Bi、Cr 掺杂的两个系列的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 铁电陶瓷；并在此基础上选择了合适的组分制成溅射用靶材，进一步采用 PLD 法将块体材料薄膜化。系统的讨论了 PLD 制备薄膜过程中的沉积氧压、退火氧压、衬底温度、激光能量以及 Cr 掺杂浓度对 BST 薄膜的微结构和介电、调谐性能的影响。本文得出的主要结论如下：

- (1) 少量的受主 Cr 掺杂可以促进 BST 陶瓷晶粒的长大，提高陶瓷的调谐率，显著降低陶瓷的介电损耗。当掺杂量在 0.4~0.6 mol% 之间时，BST 陶瓷的介电损耗急剧减小，在 1MHz 下可降低到 5×10^{-4} 以下，从而有效提高了材料的综合性能，其 FoM 值可达到 500。Cr 掺杂使 BST 体系介电损耗的显著降低可以归因于 Cr^{3+} 离子的还原与 Cr^{3+} 和 Cr^{2+} 离子的受主行为有效抑制了 Ti^{4+} 的变价。适量的 Bi 掺杂可以显著提高 BST 体系的调谐率，但也在一定程度上增大了介电损耗，导致掺杂的整体效果不太明显。对 BST 陶瓷性能的优化为 PLD 法制备优质薄膜提供了条件。
- (2) 降低沉积过程中的氧压有利于获得高度(111)择优取向且结构致密的 BST 薄膜。提高沉积氧压，薄膜的致密度下降，断面形貌由致密的“块状”逐渐向“纤维状”、“柱状”转变。沉积氧压一方面影响薄膜的微观结构，一方面可以控制薄膜中的氧空位，前者的对薄膜介电性能的影响远远大于后者。随沉积氧压的提高，薄膜的调谐率显著增大，但介电损耗也急剧上升，导致综合性能下降。提高薄膜在退火过程中的氧压力，可以改善薄膜的频率稳定性，提高薄膜的介电常数、调谐率，降低薄膜的损耗。当沉积氧压为 5 mTorr、退火氧压为 200 mTorr 时，薄膜具有最佳的综合性能。
- (3) 随衬底温度的升高，薄膜的介电常数有所降低，介电损耗明显上升，调谐率也明显增大，在 700°C, 750°C, 800°C 下薄膜的调谐率分别为 31.7%、35.4% 和 40.4%。在零偏压下的介电损耗分别为 0.014、0.018、0.032，可以得出在 1 MHz 下，薄膜的品质因子分别为 22.6, 18.6 和 12.6，可见提高衬底温度虽然可以提高薄膜的调谐率，但同时也提高了损耗，导致薄膜的综合性能下降。

- (4) 改变激光的能量密度 ($2.4, 3.0, 3.6 \text{ J/cm}^2$) 可以制备不同结构的薄膜。当激光能量密度为 2.4 J/cm^2 时，薄膜的断面形貌为“柱状”，提高激光能量薄膜的断面形貌转为致密的“块状”。随激光能量密度的提高，薄膜的介电常数和调谐率降低，而在介电损耗增大 (1 MHz 以上)。 2.4 J/cm^2 下生长的薄膜的介电常数和介电损耗的频率稳定性较好。在 1MHz 和 250 kV/cm 下， $2.4, 3.0, 3.6 \text{ J/cm}^2$ 薄膜的调谐率分别为 35.4%，31.7% 和 25.6%，在零偏压下的损耗分别为 0.012、0.014、0.027，可以算得在 2.4 J/cm^2 条件下生长的薄膜具有最佳的综合性能 ($\text{FoM}=29.5$)。
- (5) Cr 掺杂薄膜的晶格常数随 Cr 含量的增大而增大，所有薄膜的晶格常数均大于相应的靶材，说明薄膜中的氧空位浓度比体材料更高，故掺杂显得更加必要。在 1 MHz 以上，Cr 掺杂可以明显降低 BST 薄膜的介电损耗。Cr 掺杂对 BST 薄膜的调谐特性有显著的作用，在 15 V 的外加直流偏压下，纯组分样品的调谐率为 20.5%，而所有掺杂样品的调谐率都在 30% 以上。在零偏压下、1 MHz 下，纯组分、0.4、1.0、2.0 mol% Cr 掺杂薄膜的介电损耗分别为 0.015、0.012、0.0096 和 0.013，可以得出 1.0 mol% Cr 掺杂 BST 薄膜具有最佳的综合性能 ($\text{FoM}=35.2$)。

6.2 展望

除却以上结论，下一步的仍需关注与深入研究的内容有：

- (1) 对于薄膜的测试来说，一个重要的影响因素就是电极结构。在高温下，膜与底电极之间存在着难以避免的扩散现象，对电性能测试存在一定的影响，可以采用平面电极或者叉指电极结构测试薄膜的电性能。
- (2) 样品的介电、调谐性能需要在相应应用频率范围内测定。
- (3) 关于文中提到的 Cr 离子和 Ti 离子的变价问题，还需要借助可靠的表征手段来证实。

作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文：

1. “Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Cr-doped barium strontium titanate solid solution”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics (SCI, in press).
2. “Effect of Cr doping on dielectric and tunable properties of pulsed laser deposited $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films” Microwave Materials and THEIR Applications 2006 (Accepted, international proceeding)
3. 铬掺杂钛酸锶陶瓷介电调谐性能及低损耗机理研究材料研究学报 (EI, 审稿中)

致 谢

衷心感谢导师孟中岩教授。在攻读硕士学位期间，有幸从师于先生，跟随先生读书研究，学生受益匪浅，收获颇丰。先生渊博的知识，勤勉的精神，严谨的治学态度，敏锐的洞察力，给予学生潜移默化的历练。先生的谆谆教诲，不辞辛劳的耕耘，学生铭感于怀。在完成毕业论文，即将离校之时，谨向先生呈上美好的祝福并致以深深的谢意和感激。

诚挚感谢吴文彪老师、程晋荣老师、金灯仁老师、俞圣雯老师给予学生在学习和实验上的指导、生活上的关心。

特别感谢彭东文博士，在完成论文期间，给予的大量无私的帮助。彭博士丰富的学识与宽广的胸襟，真诚、热情的性格，使作者深受熏陶。

真诚感谢本课题组的陈超，车玲娟，陈万海，朱伟诚，秦伟，秦冰，张冠军，陈蕊，龚佳同学等，他们既是我同组的同学，又是我亲密的朋友，与他们在实验室奋斗与欢笑的日子，令人难以忘怀。

感谢王林军老师、卞建江老师、朱兴文老师、沈悦老师、顾峰老师等材料学院的老师们，他们对学生生活与学习上的帮助与关怀，学生铭刻于心。

感谢国家自然科学基金委的资助。

李儒兴

2006年3月