

Ce 掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜表面结构 XPS 研究

廖家轩, 潘笑风, 王洪全, 张 佳, 傅向军, 田 忠

(电子科技大学, 四川 成都 610054)

摘 要: 用改进的溶胶-凝胶法制备铈(Ce)掺杂和非掺杂 2 种钛酸锶钡($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$, BST)薄膜, 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究薄膜的表面结构。XPS 结果表明, BST 薄膜的表面结构由钙钛矿结构和非钙钛矿结构组成, 铈掺杂显著地减少了非钙钛矿结构。扫描电镜及原子力显微镜观察表明, 掺杂 BST 薄膜光滑致密无裂纹。电压-电容曲线表明, 掺杂 BST 薄膜的介电性能大幅度提高, 在 40 V 外加电压下介电调谐率达 60.8%, 零偏压下的介电损耗为 0.0265。同时, 就非钙钛矿结构的成因及 Ce 掺杂 BST 薄膜的有关改善机制进行了讨论。

关键词: 铈掺杂; 钛酸锶钡薄膜; 钙钛矿结构; 介电性能

中图分类号: TN38

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1987-05

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST)薄膜具有优良的介电性能, 特别是介电常数与电场显著的非线性关系使其具有高的介电调谐率而成为新一代微波调谐器件的重要候选薄膜材料, 引起了人们广泛的研究兴趣。

作为新一代微波调谐材料, BST 薄膜必须具有高的介电调谐率、低的介电损耗、低的介温特性等优异综合介电性能。通过成分优化特别是掺杂来改善 BST 薄膜的介电性能是一种普遍方法^[1]。研究表明, 少量 Ce 掺杂有助于形成光滑的外延 BST 薄膜, 显著减小薄膜应力, 从而提高薄膜介电性能^[2]。通过薄膜工艺的改进制备光滑致密无裂纹的 BST 薄膜也是一种有效途径^[3]。溶胶-凝胶法(Sol-gel)作为一种广泛使用的方法, 由于其成本低廉、反应在溶液中进行、组分均匀度达分子级水平、化学计量比准确、可方便地进行掺杂等优点, 从而为制备优异综合介电性能的 BST 薄膜提供了可能。但该方法制备的薄膜在热处理过程中因分解和挥发大量的有机物而产生缩孔、应力和裂纹, 导致其致密性和介电性能较差。为此, 克服 Sol-gel 法的缺点并利用其优点制备光滑致密的 Ce 掺杂 BST 薄膜将可以显著提高 BST 薄膜的综合介电调谐性能。

目前有关 Ce 掺杂 BST 薄膜的报道很少^[4, 5], 本工作对 Sol-gel 法进行改进, 以此制备 BST 薄膜和 Ce 掺杂的 BST 薄膜, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对 2 种薄膜的表面结构进行对比研究, 以期获得具

有优异综合介电调谐性能的 Ce 掺杂 BST 薄膜。

1 实 验

按 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 的化学计量比分别称取一定摩尔的醋酸钡、醋酸锶和钛酸丁酯。将醋酸钡和醋酸锶溶于热冰醋酸中, 充分搅拌 120 min 形成钡锶前驱液; 将钛酸丁酯与适量的乙酰丙酮混合加热并搅拌 120 min 而成钛前驱液; 称取一定摩尔醋酸铈溶于热冰醋酸中, 加热搅拌 120 min 形成铈前驱液。将这 3 种前驱液充分混合、加热、搅拌, 再加入乙二醇甲醚及适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 保持溶液 pH 值 3~4, 充分搅拌 60 min 后用乙二醇甲醚点滴定容得到一定摩尔浓度的橙黄色透明溶胶。适量 PVP 的加入有助于形成光滑致密无裂纹 BST 膜^[6, 7], 这是对 Sol-gel 工艺的一个改进。

采用多功能匀胶机在基体上首先以 3000 r/min 匀胶 10 s, 再以 6000 r/min 匀胶 30 s 而成湿膜。湿膜经 80~150 °C 干燥 5 min 后, 接着经 200~360 °C 热解脱胶 10 min 除去薄膜中的水和大部分有机物, 再经 360~550 °C 烘焙 10 min 完全去除薄膜中的有机物并初步形成仔晶层或同质缓冲层, 冷却后重复以上匀胶、干燥、热解数次制得数层 Ce 掺杂 BST 薄膜; 最后将该薄膜在不同的热处理条件下晶化得到纳米薄膜。其中, 经 360~550 °C 烘焙形成的仔晶层有助于减小 BST 薄膜和基体之间的界面应力^[8], 这是本工作对 Sol-gel 工艺的又一个改进。

收到初稿日期: 2008-10-26; 收到修改稿日期: 2009-08-10

基金项目: 电子科技大学中青年学术带头人培养计划项目(Y02018023601053); 博士点基金项目(20060614021)及四川省应用基础研究项目(2008JY0057); 国防预研基金项目(9140A10030606)资助

作者简介: 廖家轩, 男, 1966 年生, 博士, 副教授, 电子科技大学电子科学技术研究院, 四川 成都 610054, 电话: 028-85335452, E-mail: jxliao@uestc.edu.cn

用 XPS、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)研究所制薄膜的表面结构。同时,用高精度 LCR 仪测试薄膜的介电性能。

2 结果与讨论

图 1 所示为掺杂 1 mol%Ce(Ce:Ti 原子比)的 BST 薄膜和未掺杂的 BST 薄膜的表面成分的化学态。由图 1a 可知,每个 Ba3d 峰由处于低结合能的 Ba3d_{5/2} 峰和高结合能的 Ba3d_{3/2} 峰组成两峰称为姊妹峰或孪生峰。每个 Ba3d_{3/2} 峰和 Ba3d_{5/2} 峰可分别拟合为深线标的“1”峰和浅线标的“2”峰。每 2 个“1”峰都处于低结合能,每 2 个“2”峰都处于高结合能,“1”峰对应钙钛矿结构,“2”峰对应非钙钛矿结构^[9-11]。有关拟合数据如表 1 所示。各峰的半高宽 HWFM 都约 2.03 eV,说明掺杂对 Ba3d 峰半高宽没有明显影响。对于未掺杂的 BST 薄膜,2 个“1”峰之间和 2 个“2”峰之间都相距 15.5 eV;而对于 Ce 掺杂 BST 薄膜,2 个“1”峰之间相距 15.2 eV,2 个“2”峰之间相距 15.0 eV。由此表明,掺杂有助于 Ba3d 峰两姊妹峰间距的减小,

这将有助于 BST 薄膜漏电流密度的减小。对于未掺杂 BST 薄膜,2 个“1”峰的积分强度和为 59%,2 个“2”峰的和为 41%,表明有 41%的 Ba 以非钙钛矿结构形式存在;对于 Ce 掺杂 BST 薄膜,2 个“1”峰的积分强度和增到 75%,2 个“2”峰的和减到 25%,表明有 25%的 Ba 以非钙钛矿结构形式存在。可见,Ce 掺杂显著减少了非钙钛矿结构。

表 1 Ba3d 的化学态拟合参数

Table 1 Fitted parameters of Ba3d chemical states

Fitted parameter		Ba3d			
		Ba3d _{5/2}		Ba3d _{3/2}	
		1	2	1	2
Undoping	Position	778.6	780.0	794.1	795.5
	HWFM	2.02	2.03	2.03	2.04
	Intensity	0.34	0.26	0.25	0.15
Ce doping	Position	778.6	780.1	793.8	795.1
	HWFM	2.03	2.02	2.03	2.03
	Intensity	0.45	0.13	0.30	0.12

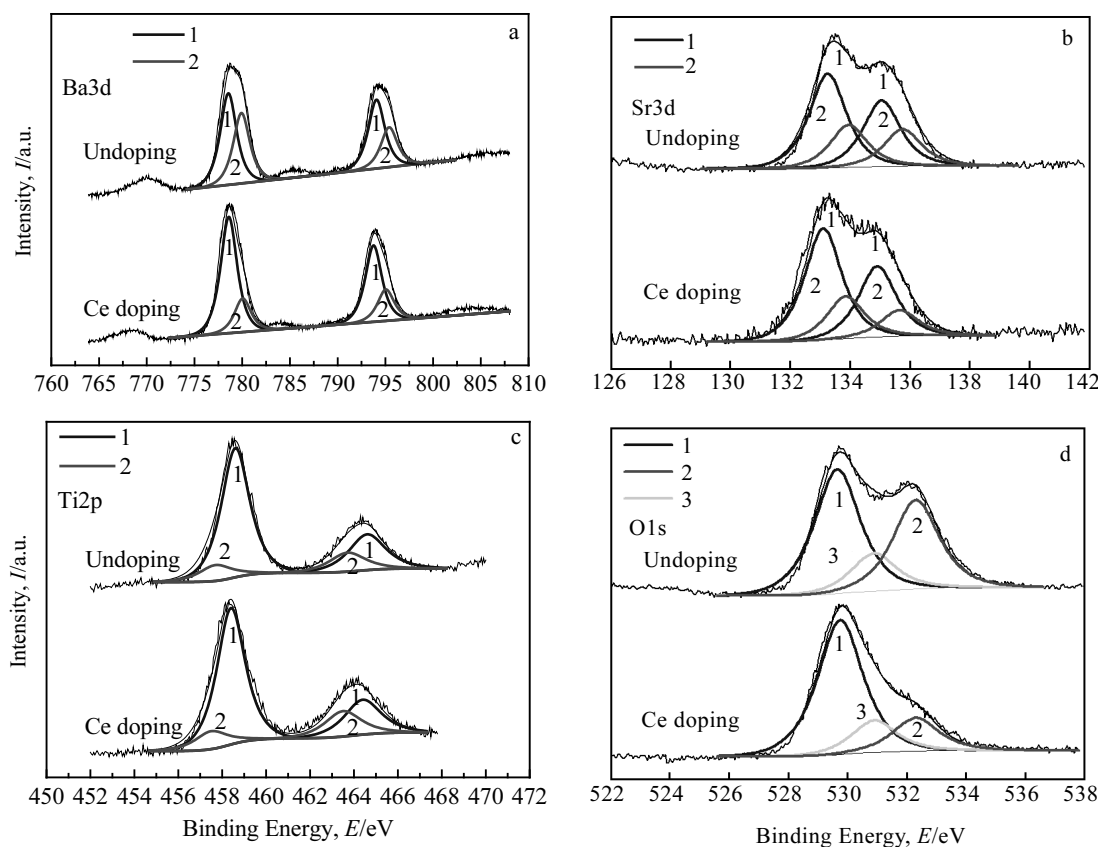


图 1 不同 BST 薄膜表面各元素化学态 XPS 峰位拟合

Fig.1 Fitted XPS peaks of (a) Ba3d, (b) Sr3d, (c) Ti2p, and (d) O1s on different BST surfaces

Sr3d 化学态如图 1b 所示。与图 1a 类似,每个 Sr3d 峰由处于低结合能的 $\text{Sr3d}_{5/2}$ 峰和高结合能的 $\text{Sr3d}_{3/2}$ 峰组成,两峰也称为姊妹峰,相距 1.8 eV。每个 $\text{Sr3d}_{3/2}$ 峰和 $\text{Sr3d}_{5/2}$ 峰分别拟合为深线标的“1”峰和浅线标的“2”峰。每 2 个“1”峰都处于低结合能,对应钙钛矿结构;每 2 个“2”峰都处于高结合能,对应非钙钛矿结构。处于低结合能的“1”峰的半高宽 1.45 eV,“2”峰的半高宽 1.47 eV;处于高结合能的“1”峰的半高宽 1.46 eV,“2”峰的半高宽 1.48 eV。可见,掺杂对 Sr3d 峰半高宽没有明显影响。未掺杂时,2 个“1”峰分别处于 133.25 和 135.05 eV,2 个“2”分别处于 133.95 和 135.75 eV;掺杂后,2 个“1”分别处于 133.10 和 134.90 eV,2 个“2”分别处于 133.85 和 135.65 eV。显然,掺杂使 Sr3d 的峰位向低结合能移动 0.15 eV,这有助于 BST 薄膜漏电流密度的减小。根据各峰的高度计算,未掺杂时有 33% 的 Sr 原子以非钙钛矿结构形式存在,Ce 掺杂后以非钙钛矿结构形式存在的 Sr 原子减小到 27%。

比较表明,Ce 掺杂使以非钙钛矿结构存在的 Ba 原子减少 16%,而使以非钙钛矿结构存在的 Sr 原子减少 6%,即 Ce 掺杂更有利于非钙钛矿结构中 Ba 原子的减少,这主要与 Ba^{2+} 的半径 0.135 nm 大于 Sr^{2+} 的半径 0.113 nm,从而决定 Ba^{2+} 对周围化学环境的变化更为敏感有关。

由图 1c 可知,Ce 掺杂对 Ti2p 的化学态没有明显影响。Ti2p 峰由处于结合能态的 $\text{Ti2p}_{3/2}$ 峰和高结合能态的 $\text{Ti2p}_{1/2}$ 峰组成,两峰也为姊妹峰。每个 $\text{Ti2p}_{3/2}$ 峰和 $\text{Ti2p}_{1/2}$ 峰又分别分解为深线标的“1”峰和浅线标的“2”峰。“1”峰处于低结合能,对应钙钛矿结构,而“2”峰处于高结合能,对应非钙钛矿结构。未掺杂时,2 个“1”峰分别处于 458.6 和 464.55 eV,半高宽分别为 1.51 和 1.95 eV,而 2 个“2”峰分别处于 457.7 和 463.65 eV,半高宽分别为 1.75 和 1.95 eV,2 个“1”峰或“2”峰都相距 5.95 eV,以非钙钛矿结构存在的 Ti 原子为 22%。Ce 掺杂后,2 个“1”峰分别处于 458.4 和 464.4 eV,2 个“2”峰分别处于 457.5 和 463.5 eV,2 个“1”峰或“2”峰都相距 6.0 eV,以非钙钛矿结构存在的 Ti 原子为 23%。比较发现,掺杂后以非钙钛矿结构存在的 Ti 原子略有增加,这与以下因素有关:第一,作为 A 位施主杂质的 Ce^{3+} 占据因 Ba—O 键或 Sr—O 键断裂而形成的 A 空位,能抑制钙钛矿结构的分解,降低薄膜中非钙钛矿结构的 Ti_2O_3 ,一定程度上提高 Ti2p 的结合能,有助于 Ti^{4+} 的增加,或有助于非钙钛矿结构中 Ti 原子的减少;第二,薄膜表面吸附了大量的自由氧,部分自由氧会俘获薄膜表面一些自由

电子形成 O^{2-} ,增大 Ti^{4+} 的数量,这与薄膜表面结构的致密性相关:表面越致密吸附的自由氧就越少,消耗的表面自由电子就越少,增加的 Ti^{4+} 数量就越少。显然,以上两方面的原因都能使非钙钛矿结构中的 Ti 原子减少,只是 Ce 掺杂在前者占优势,非掺杂在后者占优势,综合起来非掺杂略占优,导致非钙钛矿结构中的 Ti 原子略有减少。

O1s 的化学态如图 1d 所示。每个 O1s 峰都可以拟合为深线标的“1”峰,对应钙钛矿结构中的氧,浅线标的“2”峰对应吸附态氧,次深线标的“3”峰对应 Ti_xO_y ($1 \leq x \leq 2, 1 \leq y \leq 3$) 中的氧,后 2 峰对应的氧可归为非钙钛矿结构中的氧^[3,9]。不管掺杂与否,“2”峰和“3”峰分别位于 530.90 和 532.30 eV,“1”峰和“2”峰的半高宽都为 1.8 eV,“3”峰的半高宽都为 1.82 eV。不掺杂时,“1”峰位于 529.65 eV,掺杂后“1”峰位于 529.75 eV。由图 1d 还可看出,掺杂后吸附氧峰即“3”峰的高度大幅度减小,这主要与掺杂 BST 薄膜的晶粒更加细小和结构更加致密有关,从薄膜形貌更能看出(图 2 和图 3)。从各峰的高度可知,未掺杂时以非钙钛矿结构存在的 O 原子占 51%,掺杂后减少到 33%。总之,由 BST 薄膜表面成分的化学态可知,薄膜表面结构由钙钛矿结构和非钙钛矿结构组成,掺杂减少了各元素在非钙钛矿结构中的含量,进而减少了非钙钛矿结构的含量,或者增加了钙钛矿结构的含量。为了弄清非钙钛矿结构的成因,下面对 2 种薄膜的形貌进行研究。

图 2 为 BST 薄膜扫描电镜形貌。由图 2a 所示的表面及横截面形貌可知,未掺杂 BST 薄膜表面有明显的裂纹(如“1”),且沿膜厚方向扩展甚至贯穿;有明显的缩孔(如“2”)及微孔;结构疏松且和基体(如“3”)的结合差。裂纹及结合差表明薄膜的本征应力和界面应力大,缩孔和微孔主要是由薄膜中有机物的挥发或分解所致。裂纹、缩孔、微孔等缺陷加强了表面对气体和其他污染物的吸附及扩散,导致非钙钛矿结构增加。由图 2b 可知,Ce 掺杂 BST 薄膜表面光滑致密无裂纹无空洞,有效地克服了非掺杂 BST 薄膜的上述结构缺陷。

图 3 是 Ce 掺杂 BST 薄膜的原子力显微镜形貌及所标粒子的相关参数。Ce 掺杂使 BST 薄膜形貌显著改善。从图 3 局部形貌也可以明显观察到,薄膜表面致密,由均匀细小的晶粒组成(3a)。从图 3b 可知,晶粒的平均尺寸在 60 nm 左右,平均表面粗糙度值 R_a 不到 1.5 nm,最大高低差值 P-V 不到 15 nm。可见,Ce 掺杂 BST 薄膜的表面非常光滑平整,图 3a 整体粗糙度为: R_a 为 3 nm 左右,均方根粗糙度 R_{MS} 为 4 nm 左右,P-V 为 30 nm 左右。

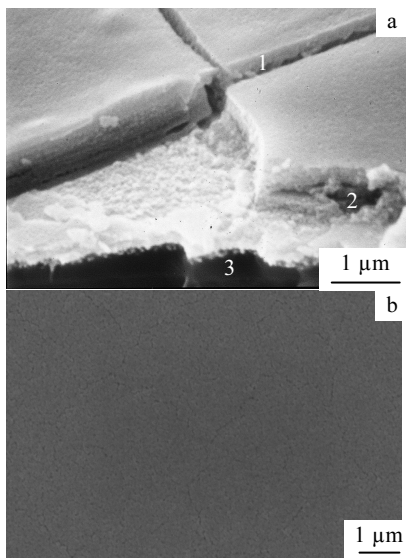


图 2 不同 BST 薄膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images for (a) undoped and (b) Ce-doped BST film

这两种表面形貌应与两种含量悬殊的非钙钛矿结构密切相关。关于非钙钛矿结构的成因没有定论，

与实验环境有关。Zhou 等^[12]认为，非钙钛矿结构是 BST 表面吸附 CO_2 和水形成一薄层结构疏松的污染层所致。Fujisaki 等^[11]认为，BST 薄膜表面的 Ba 原子不稳定，易分解出来与表面吸附的 CO_2 和水反应生成 BaCO_3 ，从而导致非钙钛矿结构。Craciun 等^[10]认为非钙钛矿结构不是由 BaCO_3 造成的，而是由于氧缺位削弱了 Ba—O 键形成了钡的低价氧化物所致。BST 薄膜表面 C 元素的化学态表明，不管掺杂与否，C1s 峰对称于 284.6 eV，是典型的 H/C 污染物碳峰，不是以 CO_3^{2-} 的形式存在，说明非钙钛矿结构不是由碳酸盐造成的。结合图 1 有关元素化学态的分析推知，非钙钛矿结构主要是由表面吸附的气体及 H/C 化合物等污染物造成的，这些污染物一方面作为非钙钛矿结构的一种成分，另一方面通过裂纹、空洞等通道进行扩散引起薄膜结构疏松。Ce 掺杂 BST 薄膜光滑致密无裂纹和无空洞，显著减少了表面对气体和其他污染物的吸附和扩散通道，进而显著减少非钙钛矿结构。该结果与研究的射频磁控溅射和中频磁控溅射 BST 薄膜表面非钙钛矿结构的成因类似^[3, 9]。

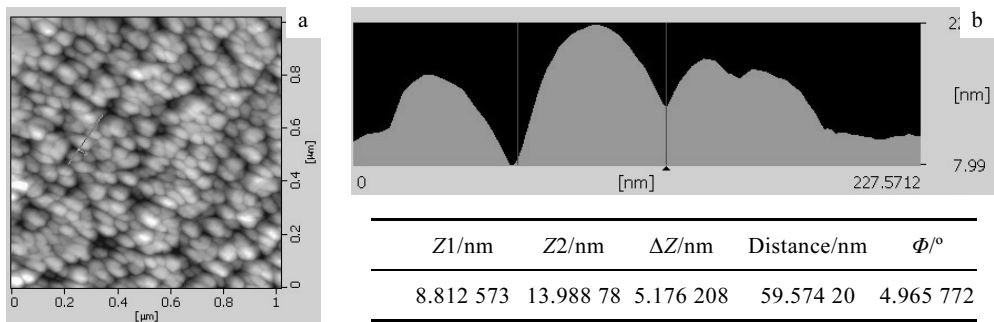


图 3 Ce 掺杂 BST 薄膜的原子力显微镜形貌及所标粒子的相关参数

Fig. 3 AFM morphology (a) and correlation parameter (b) of Ce-doped BST film

图 4 所示为掺杂 1 mol%Ce 的 BST 薄膜在 40 V 和 100 kHz 下的电压-电容曲线。

由图 4 可见，薄膜电容器在零偏压下的电容为 $1.3 \times 10^{-9} \text{F}$ ，在 40 V 偏压下的最小电容为 $0.51 \times 10^{-9} \text{F}$ ，对应的介电调谐率为 60.8%；在零偏压下的介电损耗为 0.0265；在 -20~40 V 的介电损耗都在 0.027 左右，表明薄膜电容器耐压能力高。显然，与未掺杂 BST 薄膜相比，Ce 掺杂薄膜的介电性能显著改善，包括介电调谐率大幅度提高，介电损耗显著减小，耐压能力明显提高。这与掺杂 BST 薄膜的表面结构，包括 BST 薄膜的表面形貌的显著改善相对应。

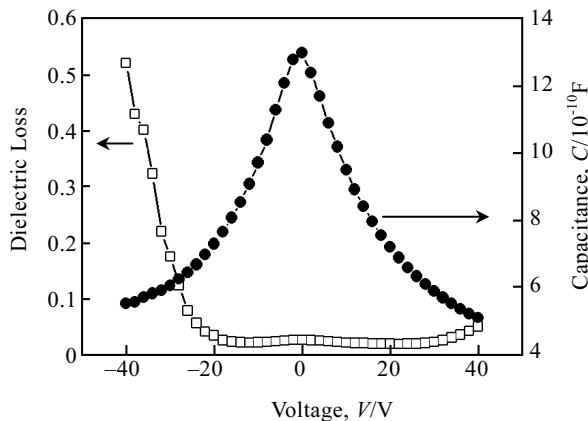


图 4 Ce 掺杂 BST 薄膜电压-电容曲线

Fig.4 V-C curves of Ce-doped BST film

3 结 论

1) 未掺杂的 BST 薄膜表面粗糙, 裂纹明显, 缩孔较多, Ce 掺杂的 BST 薄膜光滑致密无裂纹。

2) 2 种 BST 薄膜的表面由钙钛矿结构和非钙钛矿结构组成, Ce 掺杂显著减少了非钙钛矿结构。

3) 非钙钛矿结构与薄膜表面吸附的 H/C 污染物和气体及其沿裂纹、缩孔、微孔等缺陷的扩散有关。

4) Ce 掺杂 BST 薄膜的介电调谐性能显著提高, 掺杂 1 mol%Ce 的 BST 薄膜在 40 V 偏压和 100 kHz 频率下的介电调谐率为 60.8%, 零偏压下的介电损耗为 0.0265, 耐压强度显著提高。

参考文献 References

- [1] Yuan Z, Lin Y, Weaver J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2005, 87 (152 901): 1
- [2] Wang S, Cheng B, Wang C *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2006, 99(013 504): 1
- [3] Liao Jiaxuan(廖家轩), Li Enqiu (李恩求), Tian Zhong(田 忠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36 (Suppl.1): 970
- [4] Basu S, Verma A, Agrawal D *et al.* *Journal of Electroceramics*[J], 2007, 19(2~3): 229
- [5] Kim K, Kim C. *Surface and Coatings Technology* [J], 2006, 200 (16~17): 4708
- [6] Li Eeqiu (李恩求), Liao Jiaxuan (廖家轩). *Journal of University of Electronic Science and Technology of China* (电子科技大学学报) [J], 2008, 37(Suppl.): 44
- [7] Wang Zheyao (王喆垚), Liu Jianshe (刘建设), Ren Tianling (任天令) *et al.* *Chinese Journal of Semiconductors* (半导体学报) [J], 2002, 23 (8): 830
- [8] Kil D, Lee B, Joo S. *Thin Solid Films*[J], 1999, 343~344: 453
- [9] Liao J, Yang C, Tian Z *et al.* *J Phys D: Appl Phys*[J], 2006, 39: 2 473
- [10] Craciun V, Singh R. *Applied Physics Letters*[J], 2000, 76 (14): 1932
- [11] Fujisaki Y, Shimamoto Y, Matsui Y. *Jpn J Appl Phys*[J], 1999, 38: L52
- [12] Zhou C, Newns D. *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 82 (3081): 1

Surface Structures of Ce-Doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Liao Jiaxuan, Pan Xiaofeng, Wang Hongquan, Zhang Jia, Fu Xiangjun, Tian Zhong
(University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Cerium (Ce)-doped barium strontium titanate (Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃, BST) films and undoped BST films have been prepared by an improved Sol-gel method. The surface structures have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The result reveals that the surface structures are composed of perovskited structure and non-perovskited structure, and the Ce doping significantly reduces the non-perovskited structure. It is by scanning electron microscope and atomic force microscope shown that the Ce-doped BST films are smooth and compact without crack or shrinkage cavity, which are associated with the formation of the non-perovskited structure. The voltage-capacitance curves demonstrate that the Ce-doped BST films have significant improvement in dielectric properties with a tunability of more than 60.8% at 40 voltage, and a dielectric loss (tan δ) of 0.0265 at zero bias. The improved mechanism of Ce doping is discussed.

Key words: cerium doping; barium strontium titanate film; perovskited structure; dielectric properties

Biography: Liao Jiaxuan, Ph. D., Associate Professor, Research Institute of Electronic Science and Technology, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, Tel: 0086-28-85335452, E-mail: jxliao@uestc.edu.cn