

# 脉冲激光沉积法合成 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 介电薄膜 及其光吸收特性\*

林元华 王建飞 何泓材 周剑平 周西松 南策文

(清华大学材料系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 控制单脉冲能量为 350mJ, 脉冲频率为 5Hz, 控制合适的基底温度, 利用脉冲激光沉积法制备出  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜材料. 结果发现,  $\text{SiO}_2$  基底温度控制在 500~600°C, 均能获得纯的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜. 其介电常数约 18.2 左右, 随频率变化比较稳定, 介电损耗约 0.015 左右, 并且在紫外波段 200~450nm 有着较强的紫外吸收能力, 有望在微电子器件中获得应用.

关键词:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; 脉冲激光沉积法; 介电性能; 光吸收

PACC: 8115I; 7755; 4225B

中图分类号: O484.4<sup>+1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0074-04

## 1 前言

MEMS 器件中电荷存储介质的电容电介质膜一般利用  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等材料, 优点是这些材料与半导体工艺兼容, 缺点是它们的相对介电常数较小, 分别只有 3.8 和 6.0, 集成密度、存储容量低, 无法满足目前器件的集成化、微型化(NEMS)的发展要求<sup>[1~3]</sup>. 1993 年, 日本 Mitsubishi 公司利用 (Ba, Sr)  $\text{TiO}_3$  研制的薄膜制成了 256M 的 DRAM. 由于 (Ba, Sr)  $\text{TiO}_3$  是铁电体, 其相对介电常数很大, 但这种材料与半导体工艺兼容性较差. 因为在高温下, 铁电体会发生相结构变化<sup>[4]</sup>. 日本 NEC 公司和韩国 Samsung 公司分别用纯的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜制成了 1G 的 DRAM, 纯  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜的优点为与半导体工艺兼容, 其缺点为介电常数还不够高. 美国 Bell 实验室 Cava 等人在  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  陶瓷中掺杂  $\text{TiO}_2$ , 使其相对介电常数提高到 126 左右 (1MHz, 室温)<sup>[5]</sup>. 1999 年, 日本 Sony 半导体集成电路公司以 Au 为电极, 用 MOCVD 方法在 TiN/Ti/n<sup>+</sup> Si 衬底上制备出介电常数为 25 的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜. Wilk 等人利用化学气相沉积法, 制备了介电常数约 15~30 的  $\text{HfO}_x$ , Hf-

$\text{SiO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$ , 或  $\text{ZrSiO}_x$  薄膜<sup>[6,7]</sup>. 目前, 高介电材料由于其广泛的用途, 已经越来越引起人们的重视.

$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  属于焦绿石结构, 可用来作介电材料. 有研究人员以  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  和钛酸四丁酯为原料, 利用化学气相沉积技术在 (100) 取向的 Si 基片上合成了  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜, 基底温度控制在 500°C, 可以获得沿 (111) 面高度取向性的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜<sup>[8]</sup>. 脉冲激光法沉积薄膜, 其沉积条件容易控制、沉积速率高、试验周期短, 可同时沉积多种氧化物薄膜. 目前, 该方法已经被用来沉积高温超导薄膜、铁电、铁磁、压电、介电等多种氧化物薄膜<sup>[9,10]</sup>.

本研究利用 KrF 准分子激光器控制合适的温度、氧压, 合成了  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  介电薄膜, 并研究了其介电、光吸收特性.

## 2 实验

以  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  为基靶, 利用 KrF 准分子激光器 (248nm) 沉积  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜, 其脉冲沉积频率在 1~60Hz 范围内可调, 单脉冲能量最高可达到 700mJ, 平均功率可达 30W. 基底采用直径为 10mm 的透紫外的石英玻璃片, 用来生长和测试薄膜光学

\* 国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA302120)和国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB613303)资助项目

林元华 男, 1971 年出生, 博士, 副教授.

2004-09-07 收到, 2004-12-16 定稿

性能. 在石英玻璃片上生长一层 Au 电极, 用来测试其介电性能.

采用 X 射线衍射仪(XRD)测定样品相组成; 用扫描电子显微镜(SEM)观察样品显微结构和形貌; 利用紫外可见分光光度计(UV-2100)测试样品的吸收性能; 利用 HP4194A 测试样品的介电性能, 测试频率 1kHz~1MHz.

### 3 结果与讨论

控制 KrF 准分子激光器的单脉冲能量为 350mJ, 脉冲频率为 5Hz, 基靶温度为 500, 550 和 600°C, 沉积时间为 30min, 氧压控制在 5Pa. 将沉积的薄膜原位 700°C 处理 30min, 其 XRD 图谱如图 1 所示. 结果发现, 在此三种沉积温度下经 700°C 热处理后, 均能生成  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相. 虽然基靶采用  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 但是, 由于 Na 的挥发, 实际上只是 Bi-Ti-O 最终参与形核和生成新物相. 由于  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相较于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的生成活化能低, 因此能够获得纯的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜.

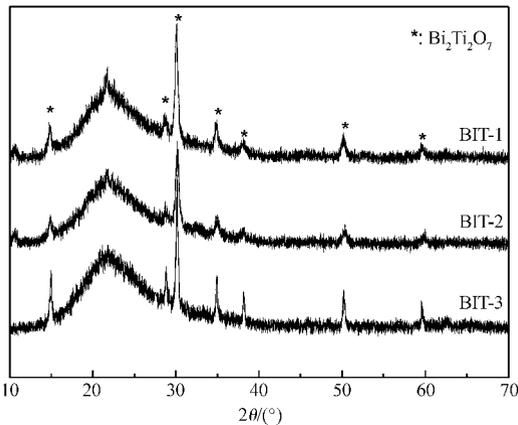


图 1 不同基底温度制备的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的 XRD 图  
Fig.1 XRD graphs of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  films on the substrate with various deposited temperature BIT-1: 500°C; BIT-2: 550°C; BIT-3: 600°C

将沉积在透紫外的石英玻璃片上的 BIT-3 样品在扫描电镜下观察其表面和断面形貌, 如图 2 所示.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜表面比较均匀, 从断面的扫描电镜图片可以发现, 薄膜厚度大约 120nm 左右.

此外, 将生长有 Au 底电极的石英玻璃作为基底, 采用 BIT-3 的沉积条件, 并在 BIT-3 薄膜上利用蒸镀工艺, 同样覆盖上 Au 的微区上电极. 介电性能测试结果如图 4 所示. 可以发现,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的

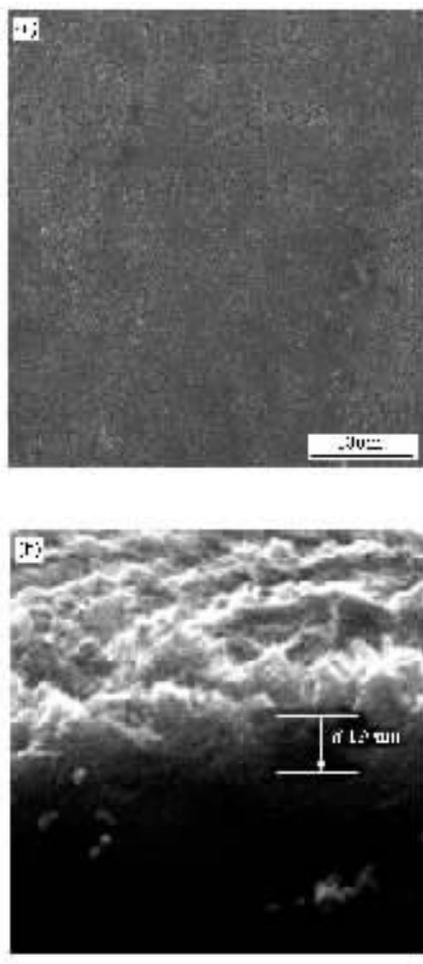


图 2 BIT-3 薄膜的 SEM 图 (a) 表面; (b) 断面  
Fig.2 SEM graphs of the BIT-3 sample (a) Surface; (b) Fractured

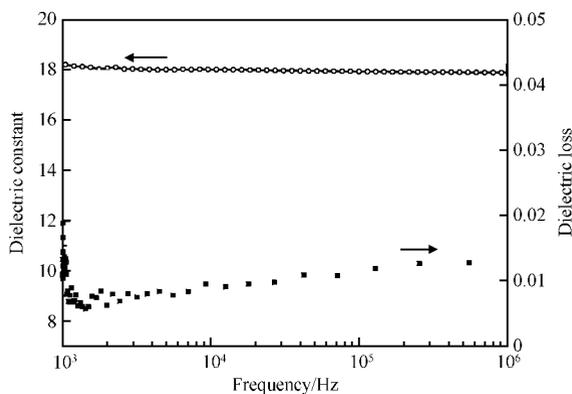


图 3 BIT-3 薄膜的介电性能  
Fig.3 Dielectric properties of BIT-3 film

介电常数约 18.2 左右, 远高于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等材料, 并且随频率变化非常稳定. 其介电损耗大约 0.015 左右, 该介电薄膜材料有望在微电子器件中

获得应用.

对沉积在透紫外石英玻璃片上的 BIT-3 薄膜,测试了其光吸收特性.从图 4 结果可以发现, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜在 200~450nm 的紫外光区,相对于石英基底,有着非常强的紫外吸收能力.此外,发现在 490nm 左右,有一个吸收峰存在,可能与  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜中的缺陷有关系,需要做进一步试验来分析.

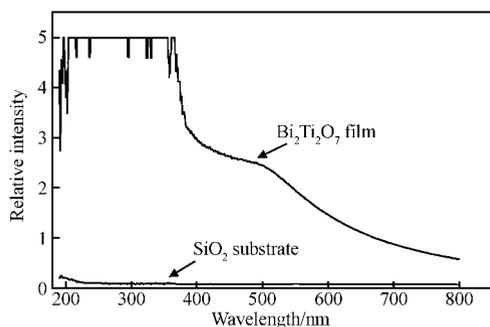


图 4 BIT-3 薄膜的光吸收性能

Fig. 4 Optical absorption properties of BIT-3 film

## 4 结论

利用 KrF 准分子激光器,控制单脉冲能量为 350mJ,脉冲频率为 5Hz,氧压控制在 5Pa,基底温度在 500~600°C,通过 700°C 的退火处理,合成了纯的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜.薄膜表面比较均匀,厚度大约 120nm.介电性能测试表明, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜的介电常数约 18.2 左右,并且随频率变化非常稳定,其介电损耗大约 0.015 左右.此外,光吸收曲线表明, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜在 200~450nm 的紫外光区,有着非

常强的紫外吸收能力.

## 参考文献

- [ 1 ] Spearing S M. Materials issues in microelectromechanical systems. *Acta Mater*,2000,48:179
- [ 2 ] Setter N, Waser R. Electroceramic materials. *Acta Mater*, 2000,48:151
- [ 3 ] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001,293(5530):673
- [ 4 ] Takeshima Y, Shiratsuyu K, Takagi H, et al. Preparation and dielectric properties of the multiplayer capacitor with (Ba,Sr)  $\text{TiO}_3$  thin layers by metalorganic chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*,1997,36(9B):5870
- [ 5 ] Wallace R M, Wilk G. High- $\kappa$  gate dielectric materials. *MRS Bulletin*,2002,27(3):192
- [ 6 ] Buchanan D A. Scaling the gate dielectric: materials, integration, and reliability. *IBM Journal of Research and Development*,1999,43(3):245
- [ 7 ] Koo J, Kim Y, Jeon H.  $\text{ZrO}_2$  gate dielectric deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition method. *Jpn J Appl Phys*,2002,41(5A):3043
- [ 8 ] Wang H, Wang Z H, Wang M, et al. Growth and optical properties of  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  single-crystal thin films on Si(100) by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Proc SPIE*,1996,2897:339
- [ 9 ] Manchanda L, Weber G R, Kim Y O, et al. New method to fabricate thin oxynitride/oxide gate dielectric for deep submicron devices. *Microelectronic Engineering*,1993,22(1~4):69
- [ 10 ] Hegde R I, Maiti B, Rai R S, et al. Surface and interface roughness of ultrathin nitric oxide oxynitride gate dielectric. *J Electrochem Soc*,1998,145(1):L13

## Preparation of Dielectric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin Film by Pulsed Laser Deposition Method and Its Optical Absorption Properties\*

Lin Yuanhua, Wang Jianfei, He Hongcai, Zhou Jianping, Zhou Xisong, and Nan Cewen

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Dielectric  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films are synthesized by the pulsed laser deposition with the energy of single pulse  $\sim 350\text{mJ}$ , the pulse frequency  $\sim 5\text{Hz}$ , and suitable substrate temperature. The results indicate that the pure and homogeneous films can be obtained when the  $\text{SiO}_2$  substrate temperature was controlled in the range of  $500\sim 600^\circ\text{C}$ . The dielectric constant is about 18.2 for the BIT-3 film sample, dielectric loss is about 0.015 and has good frequency stability. The dielectric film has good absorptivity in the range of  $200\sim 450\text{nm}$  wavelength, which can be attractive for technological applications for the MEMS devices.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; pulsed laser deposition method; dielectric properties; optical absorption

**PACC:** 8115I; 7755; 4225B

**Article ID:** 0253-4177(2005)S0-0074-04

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China(No. 2003AA302120) and the State Key Development Program for Basic Research of China(No. 2002CB613303)

Lin Yuanhua male, was born in 1971, PhD, associate professor.

Received 7 September 2004, revised manuscript received 16 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics