

基于 MEMS 超级电容器的高介电常数 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 薄膜制备及电学特性

李 刚¹, 高 雅¹, 赵清华¹, 段倩倩¹, 史健芳¹, 王开鹰¹, 孙 伟²

(1. 太原理工大学 新型传感器和智能控制教育部(山西)重点实验室微纳系统研究中心, 山西 太原 030024)

(2. 烯晶碳能电子科技无锡有限公司, 江苏 无锡 214000)

摘 要: 相对于电化学超级电容器, 静电式电容器具有更高的功率密度和可靠性, 但能量密度过低。本研究提出制备基于高介电常数薄膜 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 的高能量密度 MEMS 静电式超级电容器。首先, 以硅片为基底, 通过溶胶-凝胶法在不同烧结温度 700、800、900 °C 下制备 CCTO 薄膜, 分别采用场发射扫描电镜(FE-SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的形貌、组分和结晶状况进行表征, 发现在 800 °C 烧结温度下 CCTO 薄膜结晶状况最佳。然后, 利用金属-绝缘层-半导体结构测试其电流-电压 ($I-V$) 和电容-电压 ($C-V$) 特性, 计算得到薄膜的最大阈值电压和能量密度分别为 47 V 和 3.2 J/cm³。同时, 首次对高介电常数介质膜中存在的介质充电现象进行了研究, 并分析了介质充电对静电式超级电容器性能的影响。

关键词: 高介电常数薄膜; MEMS; 静电式超级电容器; 介质充电

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2252-05

微机电系统 (Micro Electromechanical System, MEMS) 超级电容器是当今能量存储系统的先进领域, 在具备传统超级电容器优势的同时也表现出储能能量大、体积微型化、可集成和批量生产等特点, 市场前景乐观^[1-3]。根据储能原理不同可将 MEMS 超级电容器分为电化学超级电容器和静电式超级电容器。近年来, 电化学超级电容器 (包括双电层超级电容器和赝电容超级电容器) 因其能量密度大、循环寿命长等优点被广泛研究, 但由于充放电速率低, 其功率密度比静电式电容器低 3~5 个数量级, 且液态电解质易泄露不易集成, 降低了电化学电容器的可靠性^[4-6]。静电式超级电容器作为 MEMS 超级电容器的另一分支, 虽然其能量密度低且目前研究并不广泛, 但具有功率密度大、热稳定性好、工艺成本低以及实现全固态等优点^[7]。目前, 为了解决静电式超级电容器能量密度低的问题, 多数研究者通过结合 MEMS 工艺增大电容器电极的比表面积, 在硅基底上刻蚀或生长高深宽比结构提高静电式超级电容器的能量密度^[8-10]。而对于使用高介电常数薄膜作为电介质提高其能量密度的研究至今鲜有报道。随着材料学的发展, 高介电常数薄膜被广泛研究, 使用高介电常数薄膜作为电容器的电介

质, 可使电容器的比电容增加 2~3 个数量级而使其能量密度大大提高。近年来, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 薄膜因其介电常数高、介质损耗小和温度稳定性好被广泛关注^[11-13], 这为研究基于高介电常数薄膜制备 MEMS 静电式超级电容器奠定了基础。

本研究中, CCTO 薄膜通过溶胶-凝胶法制备在 P 型 Si (100) 基底上, 溅射金属电极制成金属-绝缘层-半导体 (MIS) 结构进行测试。对不同烧结温度下 CCTO 薄膜的表面形貌和物相组成进行了表征, 对其电学特性进行了测试并分析了介质充电对静电式超级电容器性能的影响。

1 实 验

CCTO 先驱溶胶在室温下制备。首先, 合适计量的乙二醇 (HOCH_2)₂、盐酸 (HCl) 和钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 混合于烧杯中。其次, 在磁力搅拌器的搅拌下, 滴加一定量的去离子水到之前的溶液中混合。然后, 三水硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、一水醋酸钙 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 按固定的化学计量比分别被溶解于溶液中, 持续搅拌 2 h。最后, 得到翠绿色的先驱溶胶。

收稿日期: 2017-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(51505324, 61674113); 山西省基础研究计划项目(2014011019-1, 20141001021-2, 2016011040); 人社部留学人员择优资助([2014]240); 山西省归国留学基金(2013-036); 山西省人社厅留学人员择优资助([2013]251)

作者简介: 李 刚, 男, 1980 年生, 博士生, 副教授, 太原理工大学信息工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: ligang4122001@gmail.com

本实验选用 P 型硅片 (100) 作为 MEMS 超级电容器的基底。首先, 使用甩胶机将 CCTO 先驱溶液旋涂在硅基底上, 转速为 2500 r/min, 时间为 30 s。然后, 为了去除薄膜里的有机溶剂, 将旋涂有一层薄膜的基底放在 300 °C 的电热板上加热 5 min。为了获得不同厚度的 CCTO 薄膜, 可进行多次旋涂。本实验选择旋涂两层的 CCTO 薄膜进行测试, 每次旋涂都要在电热板上预处理以得到更好的结晶效果。最后, 将这些非晶形的薄膜分别在不同温度 700、800、900 °C 下烧结 1 h, 升温速率为 5 °C/min。

在每组 CCTO 薄膜样品表面溅射大小为 10^{-4} m^2 的金属电极, 制成 MIS 结构。MIS 结构便于测试薄膜的电学特性, 且可直观的得到由于介质充电造成的 $C-V$ 曲线偏移量和极性。

CCTO 薄膜样品的物相组成通过 Y2000X 射线衍射 (XRD) 仪进行分析表征, 形貌及结晶状况通过 Philips XL30 扫描电子显微镜 (SEM) 观察表征。通过 Agilent B1500 半导体特性分析仪测试电容器的 $I-V$ 和 $C-V$ 特性曲线, 计算得到薄膜的阈值电压和能量密度, 观察介质中存在的介质充电现象并进行分析。

2 结果与分析

2.1 CCTO 薄膜晶体形貌分析

目前, 对于 CCTO 薄膜的烧结温度已做了大量研究, 但并没有一致的结果, 所以本研究制备了 3 组不同烧结温度下的 CCTO 薄膜样品, 其 SEM 照片如图 1 所示。图 1a~1c 分别为 700、800 和 900 °C 3 组烧结温度下样品的表面形貌。

从图中可以看出, CCTO 的晶粒尺寸随着烧结温度的升高而增大, 孔隙也有相同的趋势。这是因为烧结温度为 700 °C 时, 温度过低, 样品没有得到足够的能量扩散烧结, 使晶粒长大。当烧结温度为 800 °C 时, 薄膜的晶粒尺寸变大且能清楚的看到晶粒边界, 此时

CCTO 薄膜的微结构由基本均匀的晶粒组成, 没有较大的孔隙, 致密性良好。而当烧结温度升高到 900 °C, 晶粒尺寸进一步增大, 但会导致孔隙增多, 薄膜的致密性下降。综上, 烧结温度 800 °C 下 CCTO 薄膜的晶体形貌最佳, 即有清楚的晶粒边界和低的孔隙率。图 1d 为 CCTO 薄膜的厚度。可以看出, 本实验制备的 CCTO 薄膜厚度约为 500 nm。

为了进一步确定不同烧结温度下 CCTO 薄膜的物相组成, 测试了 3 组样品的 XRD 图谱(硅基底衍射峰未标出), 结果如图 2 所示。根据数据库 ICSD 89-59522, 800 和 900 °C 中 CCTO 的钙钛矿相关的主要衍射峰 (220、400、422) 都可以被索引。对于 700 °C 下烧结的样品, 没有明显的 CCTO 衍射峰存在, 只有 1 个微弱的 CuO 衍射峰被检测到。这说明当烧结温度为 700 °C 时 CCTO 不能充分结晶, 烧结温度为 800 °C 及以上温度, 主晶相形成, 并且无其他杂相生成。

2.2 CCTO 薄膜的 $I-V$ 特性

CCTO 薄膜作为静电式超级电容器的介质层存储电荷, 在正常工作状态下是绝缘的, 但当施加的电压过大时会导致薄膜被击穿而失去存储电荷的能力。为了得到 CCTO 薄膜的阈值电压, 本实验在室温下测试了 3 组不同样品的 $I-V$ 特性曲线, 结果如图 3 所示, 电流突然流入时的电压即为薄膜的阈值电压。从图中可以看出, 700、800、900 °C 3 组样品的阈值电压分别为 28、47、39 V。800 °C 烧结温度下薄膜的阈值电压最大, 因为此时的薄膜结晶度和连续性最好。而当烧结温度为 700 °C 时, 晶粒并未完全生成, 晶体结构在电压的施加下很容易遭到破坏而被击穿。当烧结温度为 900 °C 时, 薄膜的孔隙增多导致晶粒的连续性下降, 也会导致薄膜的阈值电压降低。在 800 °C 烧结温度下 CCTO 薄膜的阈值电压为 47 V, 该电压与 SiO_2 的阈值电压相近^[14], 所以此阈值电压可以满足 CCTO 薄膜在 MEMS 器件中的应用。

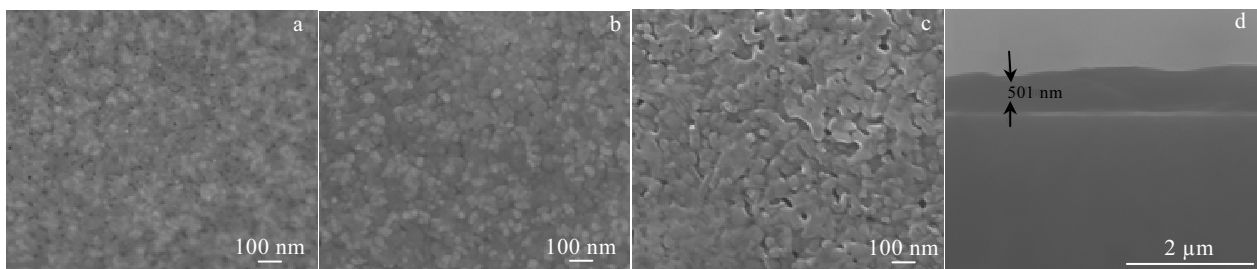


图 1 CCTO 薄膜样品的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of CCTO films at different sintering temperatures (a~c) and the thickness of CCTO films (d): (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C

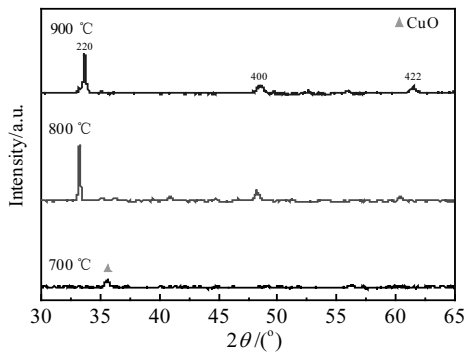


图 2 不同烧结温度下 CCTO 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CCTO films at different sintering temperatures

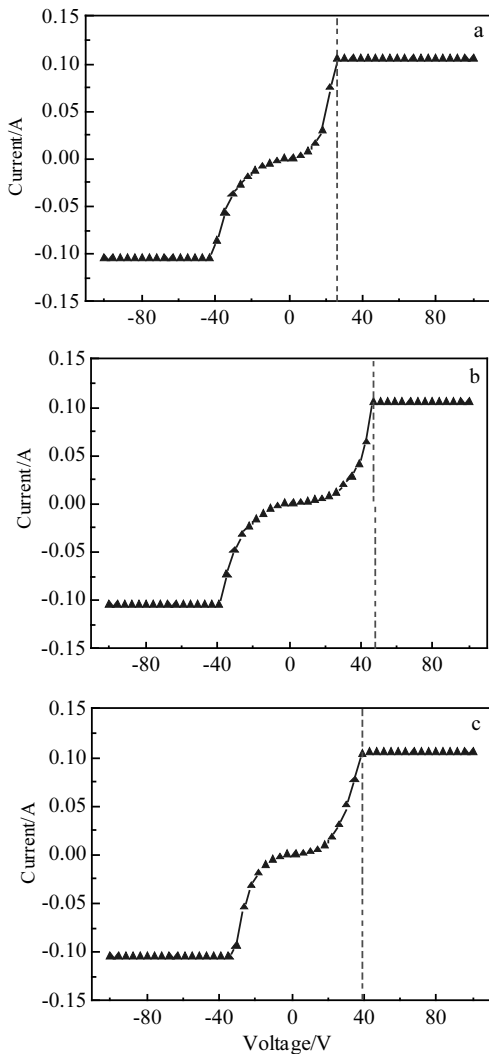


图 3 不同烧结温度下 CCTO 薄膜的 $I-V$ 特性曲线

Fig.3 $I-V$ curves of CCTO films at different sintering temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C

2.3 CCTO 薄膜的能量密度及介质充电现象分析

静电式电容器的能量密度与其电容值成正比，通过测试 3 组 MIS 结构样品在频率 1 MHz 下的 $C-V$ 特性曲线，得到 CCTO 薄膜的电容，结果如图 4 所示。MIS 结构的 $C-V$ 特性曲线分为积累区、耗尽区和反型区。从图中可以看出，700、800 和 900 °C 下的样品积累区电容分别为 5.8、8.0 和 7.3 nF，由静电式电容器的电容(C)计算公式(1)可以近似得到不同烧结温度下薄膜的介电常数 (ϵ)。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \tag{1}$$

式中， ϵ_0 为真空介电常数为 8.85×10^{-12} F/m， S 为电极面积为 10^{-4} m²， d 为电容极板的距离，经计算分别得到 700、800 和 900 °C 烧结温度下 CCTO 薄膜的介电常数约为 412、452 和 327。对于传统的 SiO₂、Si₃N₄ 电介质，其介电常数均小于 10，而目前热门研究的 Hf_xZr_{1-x}O₂ 薄膜，其介电常数也只有 30~45^[7]，相比之下，CCTO 薄膜的介电常数高出 1~2 个数量级，相应的电容值也会增加，所以基于此薄膜制成的静电式超级电容器的能量密度将会有很大的提高。

对于 800 °C 下烧结的薄膜，介电常数最大，基于此薄膜的静电式超级电容器的能量密度也为最大。由计算公式 (2)：

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \tag{2}$$

可得当施加电压(V)为 20 V 时，CCTO 薄膜存储的能量密度为 3.2 J/cm³。而目前普遍应用于静电式超级电容器的 Hf_xZr_{1-x}O₂、Al₂O₃ 等薄膜，在小电压施加下的能量密度几乎为零^[7]，证实了基于 CCTO 薄膜的静电式超级电容器的能量密度较传统介质薄膜得到了很大的提高。

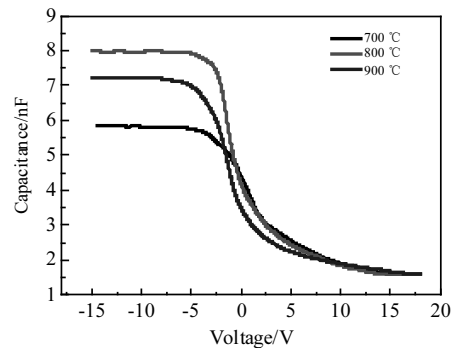


图 4 不同烧结温度下薄膜的 $C-V$ 特性曲线

Fig.4 $C-V$ curves of CCTO films at different sintering temperatures

对于静电式超级电容器, 提高能量密度是当前研究的重点方向。但是, 在实际应用中, 超级电容器的可靠性也是需要考虑的重要因素之一。将高介电常数薄膜应用到超级电容器中, 由于工艺上的缺陷, 介质薄膜中会存在大量的电子和空穴陷阱, 当外加电场时, 漏电流中的电荷会被介质陷阱捕获而积累到介质中, 形成介质充电, 这些积累在介质中的电荷会形成一个内电场对超级电容器的阈值电压、充放电等性能造成影响。近年来, 国内外许多研究小组认为介质充电现象是影响电容式 RF MEMS 开关可靠性的主要因素, 并为解决电容式 RF MEMS 开关的电荷积累问题做了大量研究^[15]。但是, 有关介质充电现象对静电式超级电容器影响的研究, 至今尚未有相关报道。为了研究高介电常数薄膜中介质充电对电容器的影响, 测试了 3 组 MIS 结构样品在施加一定时间电压负载后的 $C-V$

特性曲线 (CVS), 结果如图 5 所示。

CVS 测试使用 Agilent B1500 半导体特性分析仪在室温下进行, 每组样品测试了 3 组曲线, 分别为: 未施加电压负载, 高频率下测量的原始 $C-V$ 曲线; 在电容器两端持续施加 15 V 电压 1 min, 当电压负载被释放后立即测量的 $C-V$ 曲线; 在电容器两端继续施加 15 V 电压使电压施加时间达到 2 min, 释放电压负载后立即测量的 $C-V$ 曲线, 结果如图 5a~5c 所示。从图中可以看出, 在施加一定时间电压后, 3 组样品的 $C-V$ 曲线都朝正向有所偏移, 表明 CCTO 介质薄膜中存在介质充电现象。同时, 可以观察到, 800 °C 的样品 $C-V$ 曲线偏移量最小为 1.5 V, 900 °C 时其偏移量最大为 3 V, 说明 800 °C 下烧结的薄膜样品中介质充电对电容器性能的影响最小。

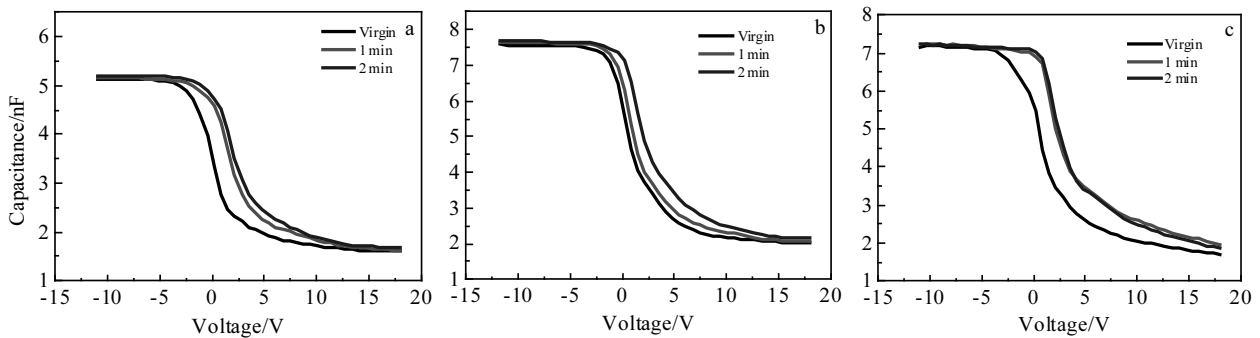


图 5 不同烧结温度 CCTO 薄膜的 CVS 特性曲线

Fig.5 CVS curves of CCTO films at different sintering temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C

综合以上分析, 本次研究中 800 °C 烧结温度下制备的 CCTO 薄膜质量最佳, 基于此薄膜制备的 MIS 结构电学性能最好, 这与之前分析的结果是一致的。

3 结论

1) 提出将高介电常数薄膜 CCTO 应用于静电式超级电容器。

2) 采用溶胶-凝胶法在硅基底上制备 3 组不同烧结温度下的 CCTO 薄膜, 得出 800 °C 烧结的薄膜质量最佳。

3) 制备 MIS 结构分析此薄膜的电学特性, 得到 800 °C 下烧结的 CCTO 薄膜电学特性最好, 其中薄膜的介电常数为 452, 阈值电压为 47 V, 能量密度为 3.2 J/cm³。相比于传统介质薄膜制备的电容器, 基于 CCTO 薄膜的能量密度获得显著提高。

4) 通过测试电压负载下的 $C-V$ 曲线分析了介质薄膜中存在的介质充电现象, 说明高介电常数薄膜中

的介质充电会对静电式超级电容器的性能造成影响。

参考文献 References

- [1] Zang X, Zhou Q, Chang J *et al. Microelectronic Engineering* [J], 2015, 132: 192
- [2] Kim M, Oh L, Kim J. *Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 289: 170
- [3] Ajjan F, Casado N, Rebis T *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4: 1838
- [4] Sherrill S, Banerjee P, Rubloff G *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2011, 13: 20714
- [5] Haspert L, Gillette E, Lee S *et al. Energy Environ Sci*[J], 2013, 6(9): 2578
- [6] Ma B, Narayanan M, Liu S *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2013, 472: 012 004
- [7] Park M, Kim H, Kim Y *et al. Adv Energy Mater*[J], 2014, 4: 1 400 610

- [8] Guo D, Lai L, Cao A *et al.* *Royal Society of Chemistry*[J], 2015, 5(69): 55856
- [9] Sun W, Zheng R, Chen X. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*[J], 2009, 3(10): 1791
- [10] Xing H, Wang X, Shen C *et al.* *Micro & Nano Letters*[J], 2012, 7(12): 1166
- [11] Huang X, Jiang Y, Wu K. *Procedia Engineering*[J], 2015, 102: 468
- [12] Li Y, Liang P, Chao X *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39: 7879
- [13] Yuan Jiancong(袁健聪), Lu Huafei(陆华飞), Cheng Bo(成波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J], 2011, 40: 433
- [14] Bai Yu(白钰), Liu Xiang(刘向), Chen Ling(陈玲) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2007, 23(12): 2028
- [15] Li G, Chen X. *Applied Physics A*[J], 2012, 109: 539

Preparation and Electrical Properties of High Dielectric-constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Films for MEMS Supercapacitors

Li Gang¹, Gao Ya¹, Zhao Qinghua¹, Duan Qianqian¹, Shi Jianfang¹, Wang Kaiying¹, Sun Wei²

(1. MicroNano System Research Center, Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education), Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. GMCC Electronic Technology Wuxi Co., Ltd, Wuxi 214000, China)

Abstract: Compared to electrochemical supercapacitors, electrostatic supercapacitors have higher power density and reliability but energy density is too low. In the present study, the preparation and electrical properties of high dielectric-constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) films were investigated for the high energy-density MEMS electrostatic supercapacitor. Firstly, CCTO films were synthesized at different sintering temperatures (700, 800, 900 °C) by a sol-gel method on silicon substrate. The morphology, phase identification and crystallization of CCTO films were characterized with X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Results show that the crystallinity of the CCTO films is the best at the sintering temperature of 800 °C. Then, the current-voltage (I - V) and capacitance-voltage (C - V) measurements of the CCTO films were performed on a metal-insulator-semiconductor capacitor structure. The maximum threshold voltage and energy density of the films are 47 V and 3.2 J/cm^3 , respectively. Meanwhile, the phenomenon of dielectric charging with high dielectric-constant in CCTO films was studied for the first time and the influence of dielectric charging on the performance of electrostatic supercapacitors was analyzed.

Key words: high dielectric constant thin film; MEMS; electrostatic supercapacitors; dielectric charging

Corresponding author: Zhao Qinghua, Associate Professor, College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: zhaqinghua218@163.com