

## 3 $\omega$ 法测量钛酸钡薄膜的热导率

何 龙<sup>1</sup>, 姚 光<sup>1</sup>, 潘泰松<sup>1</sup>, 高 敏<sup>1</sup>, 林 媛<sup>1,2</sup>

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

(2. 东莞电子科技大学电子信息工程研究院, 广东 东莞 523808)



林 媛

**摘 要:** 电子设备小型化带来的热效应问题, 使得提高薄膜材料热导率和降低薄膜与基底的界面热阻成为提高薄膜器件可靠性的关键因素, 因此测量薄膜器件热性能成为了电子工业中愈发重要的课题。钙钛矿结构的钛酸钡作为一种高介电常数材料, 在电子工业中被广泛使用。通过建立一套 3 $\omega$  法测试系统, 测试了使用高分子辅助沉积法在 SiO<sub>2</sub> 薄膜上沉积的钛酸钡薄膜样品的热导率, 并通过不同厚度薄膜热阻与热导率的关系, 计算出钛酸钡薄膜的热导率为 5.63 W/mK, 钛酸钡与 SiO<sub>2</sub> 的界面热阻为  $2.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ W/K}$ 。

**关键词:** 3 $\omega$  法; 钛酸钡; 热导率; 界面热阻

**中图分类号:** O551.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2016)09-0707-06

## Measuring the Thermal Conductivity of Barium Titanate Thin Films Using the Three-Omega Method

HE Long<sup>1</sup>, YAO Guang<sup>1</sup>, PAN Taisong<sup>1</sup>, GAO Min<sup>1</sup>, LIN Yuan<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(2. Institute of Electronic and Information Engineering in Dongguan, University of Electronic Science and Technology of China, Dongguan 523808, China)

**Abstract:** With the miniaturization of electrical devices, the problems caused by heating effect make increasing the thermal conductivity and decreasing the interfacial thermal resistance become a critical factor to improve the reliability of thin film devices. So, it is crucial to characterize the thermal properties of thin film devices in electronics industry. Barium Titanate (BTO) is an inorganic compound of the perovskite type with a high dielectric constant, and has been widely used in electronics industry. By developing a 3 $\omega$  measuring system, the thermal conductivities of BTO samples prepared by polymer assisted deposition on SiO<sub>2</sub> thin films were measured. By employing the relation between thermal conductivity and thermal resistance in thin films with different thickness, the BTO's thermal conductivity is 5.63 W/mK, and the interfacial thermal resistance between BTO and SiO<sub>2</sub> is  $2.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ W/K}$ .

**Key words:** 3 $\omega$  method; Barium Titanate; thermal conductivity; interfacial thermal resistance

### 1 前 言

钛酸钡 (Barium Titanate) 是一种钙钛矿结构的无机化合物, 熔点为 1618 °C, 拥有高介电常数和低介电损耗的优良特性, 是一种在电子陶瓷工业中被广泛使用的材料。

其晶体结构在不同温度下表现出不同的形式。钛酸钡晶体的相变是由于钛离子相对氧阴离子在晶格中位置的变化造成的, 在 1460 °C 以上结晶出的钛酸钡属于非铁电性的六方晶系 6/mmm 点群。在 1460 ~ 130 °C 之间钛酸钡转化为立方钙钛矿结构, 此时 Ti<sup>4+</sup> 位于 O<sup>2-</sup> 构成的氧八面体中央, Ba<sup>2+</sup> 离子则处于 8 个氧八面体围成的空隙中。此时 BaTiO<sub>3</sub> 晶体结构对称性高, 无偶极矩产生, 既不显示铁电性也不显示压电性。温度继续下降到其居里温度 130 °C 之后, BaTiO<sub>3</sub> 晶体对称性下降, 产生自发极化, 发生顺电 - 铁电相变。在 130 ~ 5 °C, BaTiO<sub>3</sub> 为四方晶系

收稿日期: 2015-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51372034); 广东省创新团队 (201001D0104713329)

第一作者: 何 龙, 男, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 林 媛, 女, 1973 年生, 教授, 博士生导师, Email: linyuan@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.09.09

4 mm 点群结构, 具有显著的铁电性; 在  $5 \sim -90$  °C 温度范围内, 则转化为正交晶系 mm2 点群; 温度进一步下降到  $-90$  °C 以下时, 晶体转变为三方晶系 3 m 点群结构。BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在多层陶瓷电容器, 声表面波器件, 光学波导以及谐振腔和压电纳米发动机中有重要的应用价值。钛酸钡由于其高介电常数的特性, 有望取代 SiO<sub>2</sub> 薄膜在场效应晶体管中的地位。钛酸钡薄膜还可以应用于动态随机存储器和非易失性存储器中。随着如今电子设备愈发的小型化微型化, 热效应逐渐成为了人们关注的重要问题。设备的过热可能导致电子材料性能的严重退化甚至有失效的风险。因此, 对材料热学性能的特征对于电子设备的设计和制造至关重要。

由 Cahill D G 于 20 世纪 80 年代末建立起来的  $3\omega$  法<sup>[1,2]</sup>, 经过多年发展, 因其具有简单高效的特点, 如今早已成为一种被广泛使用的热物性能表征方法, 可以用于测量不同系统下介电材料的体和薄膜热导率。在  $3\omega$  法中, 通过在要表征的材料表面沉积一条具有线性温度电阻关系的薄金属线, 作为发热源以及温度测量单元。当金属线上通过角频率为  $\omega$  的正弦交流电流时, 由于电流与发热功率存在两倍频关系, 在样品上会产生一个频率为  $2\omega$  的温度波动。此时, 由于金属的电阻与温度变化呈线性关系, 故金属的电阻也会具有一个频率为  $2\omega$  的变化分量。角频率  $\omega$  的电流以及  $2\omega$  的电阻变化分量共同决定金属带两端产生了角频率  $3\omega$  的电压降  $V_{3\omega}$ , 并且它与金属带上角频率  $2\omega$  的温度波动  $T_{2\omega}$  成正比。 $T_{2\omega}$  取决于金属带下方材料的热导率  $\lambda$ , 从而可以通过测量  $V_{3\omega}$  和  $\omega$  的关系得出  $\lambda$  的值。对于在足够厚的衬底上薄膜样品而言,  $V_{3\omega}$  通常与  $\ln(\omega)$  成线性关系, 在此种情况下的数据也相对较易分析。但是, 如果在衬底中的热扩散长度远大于衬底的厚度, 则  $V_{3\omega}$  与  $\ln(\omega)$  的线性关系则会由于衬底的背底热波反射 (Thermal Wave Reflection) 而偏离线性关系<sup>[3]</sup>, 此时就需要引入更复杂的理论分析工具建立模型计算。本文分析的样品的衬底厚度相对于热扩散长度足够大, 因此满足衬底半无限的近似条件。

作者课题组首先搭建了一个典型的  $3\omega$  法测量系统<sup>[4]</sup>, 并通过测量 SiO<sub>2</sub> 薄膜的热导率  $\lambda$  验证了该测试系统的可靠性。然后使用该系统测试了用高分子辅助沉积法在 H<sub>2</sub> 气氛中退火生长制备的 BaTiO<sub>3</sub> 样品, 并计算了热导率和界面热阻, 最后讨论了退火气氛对热导率和界面热阻的影响。

## 2 原理与方法

### 2.1 $3\omega$ 法测量原理

根据体材料热导率测试的原理, 如果满足  $qb \ll 1$ , 即热扩散长度 ( $1/q \ll \sqrt{\lambda/2\omega C}$ ) 和金属膜半宽的乘积远小于 1, Cahill<sup>[1]</sup> 给出了半无限大物体表面有限宽度加热膜温度波动的近似解, 见式(1):

$$\Delta T_s = \frac{P}{\pi l \lambda_s} \left[ 0.5 \ln \left( \frac{\lambda_s}{C_s b^2} \right) + \eta - 0.5 \ln(2\omega) - i \frac{\pi}{4} \right] \quad (1)$$

其中  $P$  为电极加热功率,  $l$  为电极长度,  $b$  为电极半宽长度,  $\lambda_s$  和  $C_s$  分别为衬底的热导率和热容。当时  $qb < 0.1$  时,  $\eta = 1.27$ ; 当时  $0.1 < qb < 0.5$  时,  $\eta = 1.28$ 。实际测量中, 无法测量温度, 直接测量的是 3 倍频电压, 并且 3 倍频电压的实部和虚部均可以来确定材料热导率, 由于后者很小, 通常采用实部计算电极温度。 $V_{3\omega}$  有效值等于输入电流有效值与电极电阻变化乘积, 见式(2):

$$V_3 = 0.5 I_0 R_0 a \Delta T = 0.5 V_1 a \Delta T \quad (2)$$

其中  $a$  为电极的电阻温度系数,  $V_3$  为 3 倍频电压有效值,  $V_1$  为一倍频电压有效值。

若满足  $\lambda_f \ll \lambda_s$ , 即薄膜热导率远小于衬底热导率, 可以把待测薄膜等效为一个热阻, 其温度降见式(3):

$$\Delta T_f = \frac{P}{2bl} \frac{d_f}{\lambda_f} \quad (3)$$

电极上的温度波动是薄膜上的温度降加上衬底上的温度降见式(4):

$$\Delta T = \Delta T_f + \Delta T_s \quad (4)$$

“ $f$ ”和“ $s$ ”分别代表薄膜和衬底, 可以得到式(5):

$$\frac{d\Delta T}{d\ln\omega} = \frac{d\Delta T_s}{d\ln\omega} = -\frac{P}{2\pi l \lambda_s} \quad (5)$$

因此可知, 即使衬底热导率未知, 只需衬底满足半无限大, 且  $qb < 0.2$ , 就可利用上述公式计算得到薄膜热导率<sup>[5]</sup>。

### 2.2 $3\omega$ 法测量系统

根据  $3\omega$  法的基本原理, 作者课题组设计了一套如图 1 所示的实验装置, 用以测量在通以角频率为  $\omega$  的交流信号时, 待测样品两端的  $V_{3\omega}$  信号。整个系统中, 包含一个锁相放大器, 使用的型号是 Stanford Research System 的 SR830, 另外包含两个阻值相等的低温漂电阻  $R_1$  和  $R_2$ , 可变电阻  $R_{adj}$  以及金属电极  $R_0$  组成的一个电桥电路。电路中通交流信号时, 通过调节可变电阻的阻值, 使通过

锁相放大器读取的  $R_0$  两端的一倍频信号  $V_{1\omega}$  为 0, 然后再通过锁相放大器选择读取三倍频信号  $V_{3\omega}$ 。因为锁相放大器作为信号源提供电压范围 0 ~ 3 V, 在实际测量过程中尝试了如图 1 中两种不同电路, 后选择了右侧接法, 从而使得通过样品的电流可调节有效值范围更广。本实验所选择的信号源频率扫描范围为 100 ~ 1000 Hz, 在该频率范围内,  $V_{3\omega}$  与  $\ln(\omega)$  近似成线性关系, 通过以上的公式可以计算相应的热导率数值。

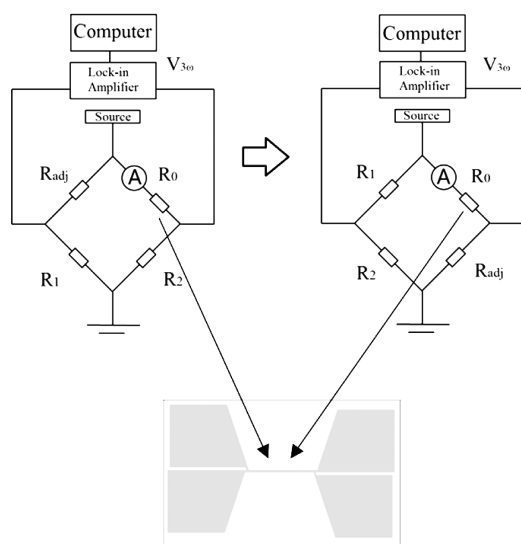


图1 测量样品上电极金属线  $R_0$  两端三倍频电压信号  $V_{3\omega}$  的测量系统以及它的改进电路

Fig. 1 Schematic circuit diagram of the measuring system to measure the  $V_{3\omega}$  of the electrode metal line on thin film sample and its improving circuit

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{SiO}_2$ 薄膜的热导率

首先测量的是通过热氧化生成的  $\text{SiO}_2$  薄膜的热导率,  $\text{SiO}_2$  层厚度 300 nm, 作为衬底的 Si 约 0.5 mm 厚。先在样品表面光刻一层线宽线长为 40/2000  $\mu\text{m}$  的电极图案, 然后在表面用磁控溅射方法镀膜一层金属 Au, 使用的设备是中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司的双室磁控溅射与离子束联合沉积系统。接下来用丙酮浸泡样品以剥离光刻胶, 最后在薄膜表面得到金属电极。金属线同时作为热源和测量单元。之后在金属线的 4 个金属电极上压钢, 以引出导线。用四探针法测量金属线在室温 (300 K) 下的有效电阻值, 同时用美国 Janis

Re-search Company Inc. 生产的型号为 VPF-100 (77 ~ 500 K) 的低温恒温器测量样品的电阻温度系数。步骤: 将样品接入恒温器的真空腔内, 腔室内用机械泵抽到真空状态, 并加入液氮冷却。通过调节温控单元, 从 80 K 开始, 直到常温附近, 每隔 25 K 测量一次样品的四探针电阻, 最后绘制出金属线的电阻温度  $R$ - $T$  曲线, 如图 2 所示。曲线拟合结果是线性关系, 于是样品的电阻温度系数可以通过斜率除以纵轴截距得到, 为:  $\alpha = 0.017/8.265 = 2.06 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

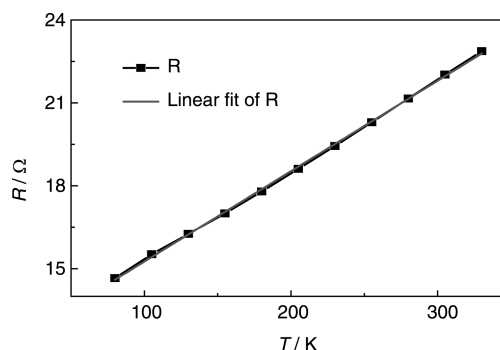


图2 二氧化硅样品上金属线电阻温度  $R$ - $T$  曲线及其线性拟合

Fig. 2 The  $R$ - $T$  relation of the metal line on  $\text{SiO}_2$  sample and a linear fit of  $R$

作者课题组在计算机上用 LabVIEW 根据  $3\omega$  法的原理(1)至(5)式编写的 VI 程序, 用以采集通过锁相放大器测量的不同频率下的三倍频电压测试结果, 并绘制出频率-三倍频电压的关系图以及相应的频率-热导率关系式图, 如图 3 所示。图 3 结果显示, 不同的电流有效值下, 三倍频电压在 100 ~ 1000 Hz 频率范围内与  $\ln(\omega)$  成线性关系, 在误差范围内, 相应的热导率是一个常数  $\lambda_f = 1.3 \text{ W/mK}$ 。对于  $\text{SiO}_2$  薄膜, 热阻的计算公式<sup>[6]</sup>如式(6):

$$R_f = \frac{d_f}{\lambda_f} = R_i + \frac{d_f}{\lambda_i} = R_{\text{isiO}_2-\text{si}} + \frac{d_{\text{fsiO}_2}}{\lambda_{\text{fsiO}_2}} \quad (6)$$

代入  $d_{\text{fsiO}_2} = 300 \text{ nm}$ 。二氧化硅与硅衬底的界面热阻不依赖于二氧化硅薄膜的制备方式, 可以认为是一个常数<sup>[4,6]</sup>, 约为  $R_{\text{isiO}_2-\text{si}} = 2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ , 即可计算出  $\lambda_{\text{fsiO}_2} = 1.42 \text{ W/mK}$ , 接近二氧化硅的体热导率  $\lambda_i = 1.38 \text{ W/mK}$ <sup>[6]</sup>。

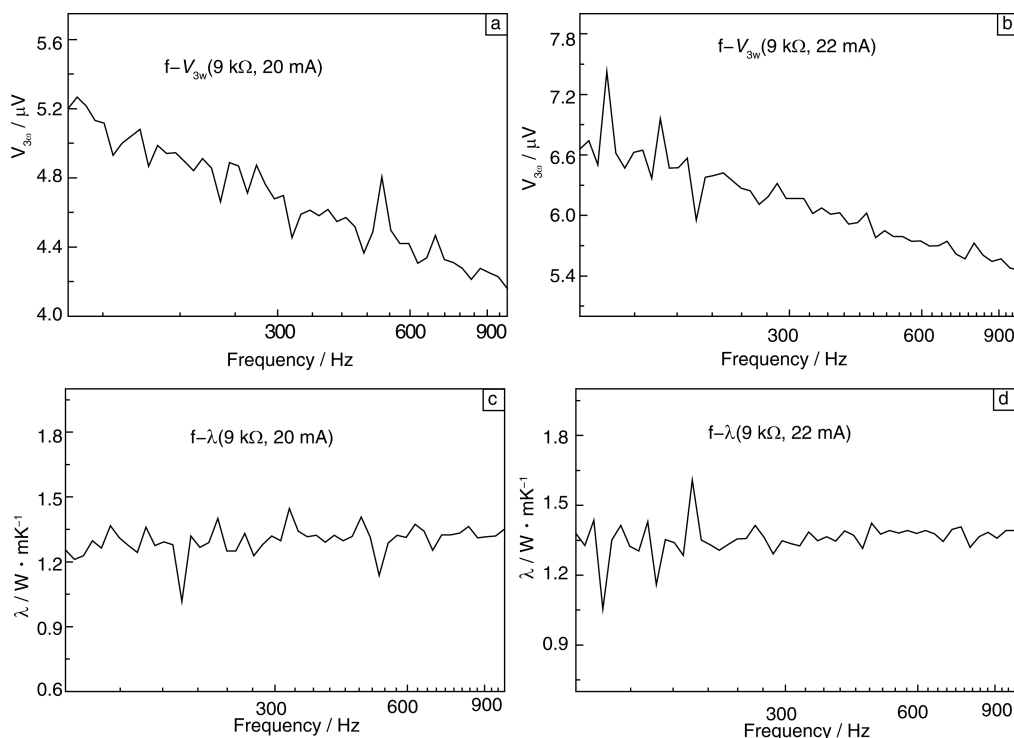


图 3  $\text{SiO}_2$  样品在不同交流电有效值下测得的频率 - 三倍频电压关系与相应的频率 - 热导率结果, 低温漂电阻阻值为  $9 \text{ k}\Omega$

Fig. 3 The  $f-V_{3\omega}$  and corresponding  $f-\lambda$  relations of a  $\text{SiO}_2$  sample with low temperature coefficient resistances equals  $9 \text{ k}\Omega$ .

### 3.2 BTO 薄膜的热导率以及界面热阻

随着薄膜技术的进步, 人们已经可以通过高分子辅助沉积、脉冲激光沉积、射频磁控溅射、水热法、金属有机物气相沉积 (MOCVD) 和溶胶 - 凝胶 (Sol-Gel) 等方法制备出  $\text{BaTiO}_3$  薄膜。其中高分子辅助沉积 (PAD, Polymer Assisted Deposition) 方法制备 BTO 薄膜, 方法简单, 价格便宜, 对于铁电薄膜器件的规模化生产和应用具有重要意义。梁伟正等使用 PAD 法成功的在多晶的镍基片制备了多晶的 BTO 薄膜, 并且测得了良好的介电特性<sup>[7-9]</sup>。本实验用高分子辅助沉积方法, 在以上实验用到的同种  $\text{SiO}_2$  薄膜上制备 BTO 薄膜, 在  $\text{H}_2$  气氛退火生成。由于一次实验只能制备一层 BTO 薄膜, 通过多次在原来的 BTO 膜上用 PAD 法制备薄膜, 制备了层数为 4, 6, 8; 厚度为 50 nm, 70 nm, 90 nm 的样品。BTO 样品的 XRD 测试结果如图 4 所示。

使用上述同样的  $3\omega$  测试系统对 BTO 样品进行测试。同样在 BTO 薄膜样品表面光刻电极图形, 用磁控溅射镀上金属电极, 作为  $R_0$  接入图 1 电路。仿照测试  $\text{SiO}_2$  薄膜的过程, 我们得到了 BTO 样品三倍频电压随频率的变化

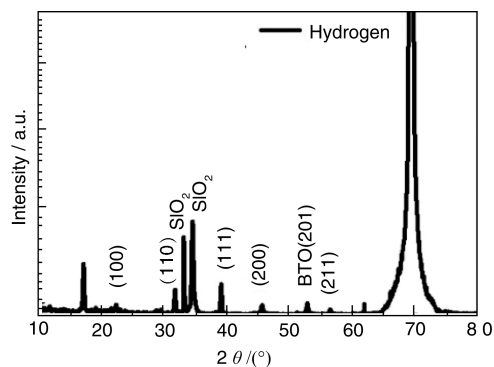


图 4 BTO 样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectrum of the BTO sample

关系如图 5 所示, 可以看到  $V_{3\omega}$  与频率的对数成线性关系, 很好的符合了  $3\omega$  法的测量条件。同时又得到了不同厚度 BTO 样品的热导率与频率的关系, 如图 6 所示。用 PAD 法生长的 BTO 薄膜与下层的二氧化硅薄膜构成了双层膜结构, 通过  $3\omega$  法测试得到的结果显示, 这种双层膜的热导率随着不同层数, 即不同的膜厚而变化。

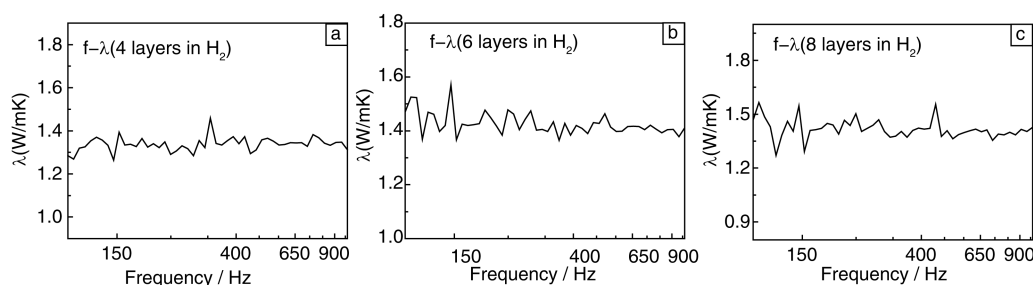


图5 不同层数 BTO 薄膜的三倍频电压随频率的变化关系

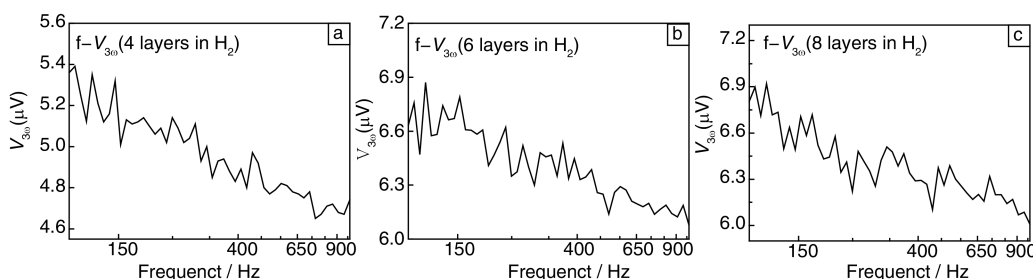
Fig. 5 The measured  $V_{3\omega}$  as a function of frequency with different layers

图6 不同层数 BTO 薄膜的热导率随频率的变化关系

Fig. 6 Thermal conductivity of BTO Samples as a function of frequency with different layers

这组两层膜的热阻根据同样的原理<sup>[6]</sup> 可以用公式 (7) 和 (8) 表示:

$$R_f = \frac{d_f}{\lambda_f} = R_i = \frac{d_i}{\lambda_i} = (R_{iBTO-SiO_2} + R_{SiO_2-Si}) = \left( \frac{d_{BTO}}{\lambda_{BTO}} + \frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}} \right) \quad (7)$$

$$R'_f = R_f - R_{SiO_2-Si} - \frac{d_{SiO_2}}{\lambda_{SiO_2}} = R_{iBTO-SiO_2} + \frac{d_{BTO}}{\lambda_{BTO}} \quad (8)$$

代入不同厚度 BTO 样品的厚度和测得的热导率值得到的热阻如表 1 所示。然后绘制出热阻与膜厚的关系, 可以看到膜厚与热阻成线性关系, 如图 7, 与热阻表达式的含义一致。此外, 带入,  $\lambda_{SiO_2} = 1.42 \text{ W/mK}$ , 计算出纵轴截距和斜率倒数, 便可得到 BTO/SiO<sub>2</sub> 的界面热阻以及 BTO 的热导率  $R_{iBTO-SiO_2} = 2.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ W/K}$ ,  $\lambda_{BTO} = 1/0.1775 = 5.63 \text{ W/mK}$ 。作者课题组计算所得 BTO 热导率与 Kaźmierczak-Bałata 等人使用扫描热显微镜 (Scanning Thermal Microscopy) 测得的结果, 非退火样品热导率  $4.1 \text{ W/mK}$ , 退火样品热导率  $5.3 \text{ W/mK}$  较接近<sup>[10]</sup>, 热处

理过程导致了 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜表面的重构, 因而改变了其热性能。应指出的是, 具有生长良好晶体结构的样品具有比

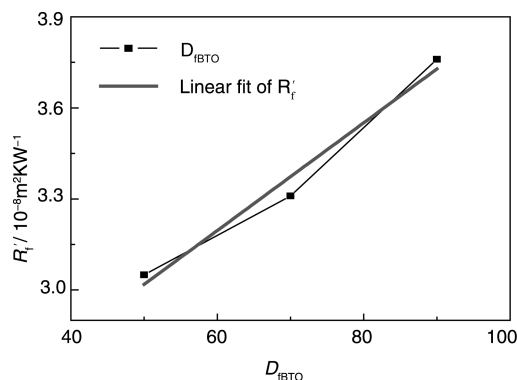
图7 BTO 薄膜厚度与热阻  $R'_f$  的线性拟合关系, BTO/SiO<sub>2</sub> 薄膜的热阻与膜厚成线性关系Fig. 7 The relation between  $D_{BTO}$  and  $R'_f$  with a linear fit; the thermal resistance of BTO/SiO<sub>2</sub> films is shown as a linear function of thickness ( $H_2$ )

表1 氢气中退火生长的不同厚度的 BTO 样品以及它们的热阻

Table 1 BTO samples with different thickness annealing in  $H_2$  atmosphere and their thermal resistances

Layers	$D_f$ BTO/nm	$\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	$\lambda_f/(W/mK)$	$R_f/(m^2 K/W) [D_f/\lambda_f]$	$R_i - R_{i(SiO_2-Si)} - (D_{SiO_2}/\lambda_{SiO_2})/(m^2 K/W)$
4	50	$1.299 \times 10^{-3}$	1.34	$2.617 \times 10^{-7}$	$3.05 \times 10^{-8}$
6	70	$2.20 \times 10^{-3}$	1.40	$2.643 \times 10^{-7}$	$3.31 \times 10^{-8}$
8	90	$1.82 \times 10^{-3}$	1.45	$2.689 \times 10^{-7}$	$3.76 \times 10^{-8}$

多晶样品更好的传热性能,这就要求在制造相应器件时的工艺水平的提高。但考虑到具体的薄膜制备方法,以及测量方法不同,会导致热导率与界面热阻的测量结果有很大的不同,因此在不同的文献中,  $\text{BaTiO}_3$  薄膜的热导率结果也有很大差别。表面形貌,晶粒尺寸,界面晶格间失配状况都会影响热导率和界面热阻的测量结果<sup>[6]</sup>,因此,有必要对其中的原理进行更深一步的研究。

## 4 结 论

利用  $3\omega$  薄膜热导率测试法测试了利用高分子辅助沉积法在  $\text{SiO}_2$  薄膜上沉积的钛酸钡薄膜样品的热导率,并通过不同厚度薄膜热阻与热导率的关系,计算出钛酸钡薄膜的热导率以及钛酸钡与  $\text{SiO}_2$  的界面热阻。

## 参考文献 References

- [1] Cahill D G. *Review of Scientific Instruments* [J], 1990, 61 (2): 802 – 808.
- [2] Cahill D G, Fischer H E, Klitsner T, *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A* [J], 1989, 7 (3): 1259 – 1266.
- [3] Kim J H, Feldman A, Novotny D. *Journal of Applied Physics* [J], 1999, 86 (7): 3959 – 3963.
- [4] Yamane T, Nagai N, Katayama S, *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 2002, 91 (12): 9772 – 9776.
- [5] Cahill D G, Katiyar M, Abelson J R. *Physical Review B* [J], 1994, 50 (9): 6077.
- [6] Chien H C, Yao D J, Huang M J, *et al.* *Review of Scientific Instruments* [J], 2008, 79 (5): 054902.
- [7] Liang Weizheng (梁伟正), Ji Yanda (吉彦达), Nan Tianxiang (南天翔), *et al.* *Chinese Physics B* [J], 2012, 21 (6): 067701.
- [8] Yan L H, Liang W Z, Liu S H, *et al.* *Integrated Ferroelectrics* [J], 2011, 131 (1): 82 – 88.
- [9] Liang Weizheng, Ji Yanda, Nan Tianxiang, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2012, 4 (4): 2199 – 2203.
- [10] Kaźmierczak-Balata A, Bodzenta J, Krzywiecki M, *et al.* *Thin Solid Films* [J], 2013, 545: 217 – 221.

(本文为本刊约稿 编辑 盖少飞)