

Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层膜椭偏光谱研究*

张日理 莫 党

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 物理系, 广东, 广州, 510275)

S. U. Adikary C. L. Mak H. L. W. Chen C. L. Choy

(香港理工大学, 应用物理系和材料研究中心)

摘要 用溶胶-凝胶技术在 Si(100) 衬底上制备了单层和渐变型多层的 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 薄膜, 其膜层组分分别为: Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃, BaTiO₃. 对生长制备出的多层 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 薄膜进行了变角度椭偏光谱测量. 通过椭偏光谱解谱分析研究, 首次得到了 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层膜结构不同膜层的膜厚和光学常数. 其结果显示: 椭偏光谱分析得到的不同膜层的膜厚与卢瑟福背向散射测量得到的结果基本相符; 渐变型多层膜中 BaTiO₃ 薄膜的折射率比单层 BaTiO₃ 薄膜折射率大许多, 与体 BaTiO₃ 的折射率相接近, 这说明渐变型多层膜中 BaTiO₃ 薄膜的光学性质与体材料的光学性质接近.

关键词 Ba_xSr_(1-x)TiO₃, 多层膜, 椭偏光谱, 光学常数.

SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY STUDIES OF Ba_xSr_(1-x)TiO₃ MULTILAYER STRUCTURE*

ZHANG Yue-Li MO Dang

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Department of Physics,
Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China)

S. U. Adikary C. L. Mak H. L. W. Chen C. L. Choy

(Department of Applied Physics and Materials Research Center, The Hong Kong Polytechnic
University, Hong Kong)

Abstract Ba_xSr_(1-x)TiO₃ single layer and graded multilayer structure films (Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃, BaTiO₃) deposited on si(100) substrate were prepared by sol-gel technique. The variable angle spectroscopic ellipsometric spectra of the Ba_xSr_(1-x)TiO₃ multilayer structure film were obtained in the spectral range of 380 ~ 800nm, and the thickness and refractive index of the Ba_xSr_(1-x)TiO₃ multilayer structure film were determined for the first time. The results show that the thickness of multilayer structure film from ellipsometric spectra is consistent with that from RBS, and the refractive index of BaTiO₃ film in multilayer is much larger than that in single layer, but closer to that in single crystal.

Key words Ba_xSr_(1-x)TiO₃, multilayer thin film, spectroscopic ellipsometry, optical constants.

引言

铁电薄膜材料具有优良的铁电、压电、热释电、电光、声光及非线性光学特性, 在微电子和集成光学等方面具有广泛的应用前景, 引起了人们的极大关注和深入研究. 现已成功地研制出了许多铁电薄膜

器件, 如: 薄膜电容器、压电电声传感器、顺电探测器、高频表面声波器、热释电探测器、铁电存储器、电光开关、电光波导和光调制器等^[1].

四方结构钛酸钡 (BaTiO₃) 薄膜是一种非常重要的铁电薄膜材料, 它具有很高的介电常数、低损耗和优异的电学及非线性光学特性^[2]. 近些年来, 人

* 广东省自然科学基金(批准号 021771), 教育部留学回国人员科研启动基金和香港理工大学智能材料中心基金资助
稿件收到日期 2002-08-26, 修改稿收到日期 2002-10-16

* The project supported by the Guangdong Provincial Natural Science Foundation of China(No. 021771), by SRF-for ROCS, SEM and by the Center for Smart materials of the Hong Kong Polytechnic University.

Received 2002-08-26, revised 2002-10-16

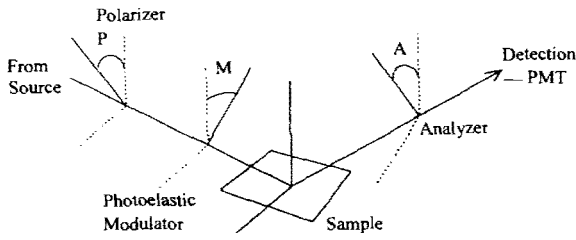


图1 椭圆偏光原理示意图

Fig. 1 Experimental setup of Spectroscopic ellipsometry

们开始研究在 Si 和 Pt/Si 衬底上生长、制备高质量结晶 BaTiO₃ 薄膜^[3,4]。但由于 BaTiO₃ 薄膜与衬底结合不是很好,往往影响到 BaTiO₃ 薄膜的电、光性能,如:BaTiO₃ 薄膜的室温介电常数只有不到 BaTiO₃ 陶瓷的 1/5。为了解决这些问题,我们决定采取渐变型 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层膜结构。实验中,我们

采用溶胶-凝胶技术在 Si(100) 衬底上分别制备出了单层 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃, BaTiO₃ 晶态薄膜和渐变型 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层结构膜,其膜层分别为: Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃, BaTiO₃。Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层结构膜生长、制备及电学性质将在另文报道。本文主要对制备出的 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 单层和多层膜椭圆偏光谱进行了测量研究,得到了 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 单层和多层膜在 380 ~ 800nm 波段椭圆偏光谱,通过对其椭圆偏光谱解谱分析研究,得到了单层膜和多层膜不同膜层的光学常数和膜厚,其结果显示:在渐变型 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 多层膜结构中, BaTiO₃ 薄膜的折射率比单层 BaTiO₃ 薄膜的折射率高很多,接近体 BaTiO₃ 的折射率,而由椭圆偏光谱测量分析得到的膜层厚度和由卢瑟福背向散射(RBS)得到的结果一致。

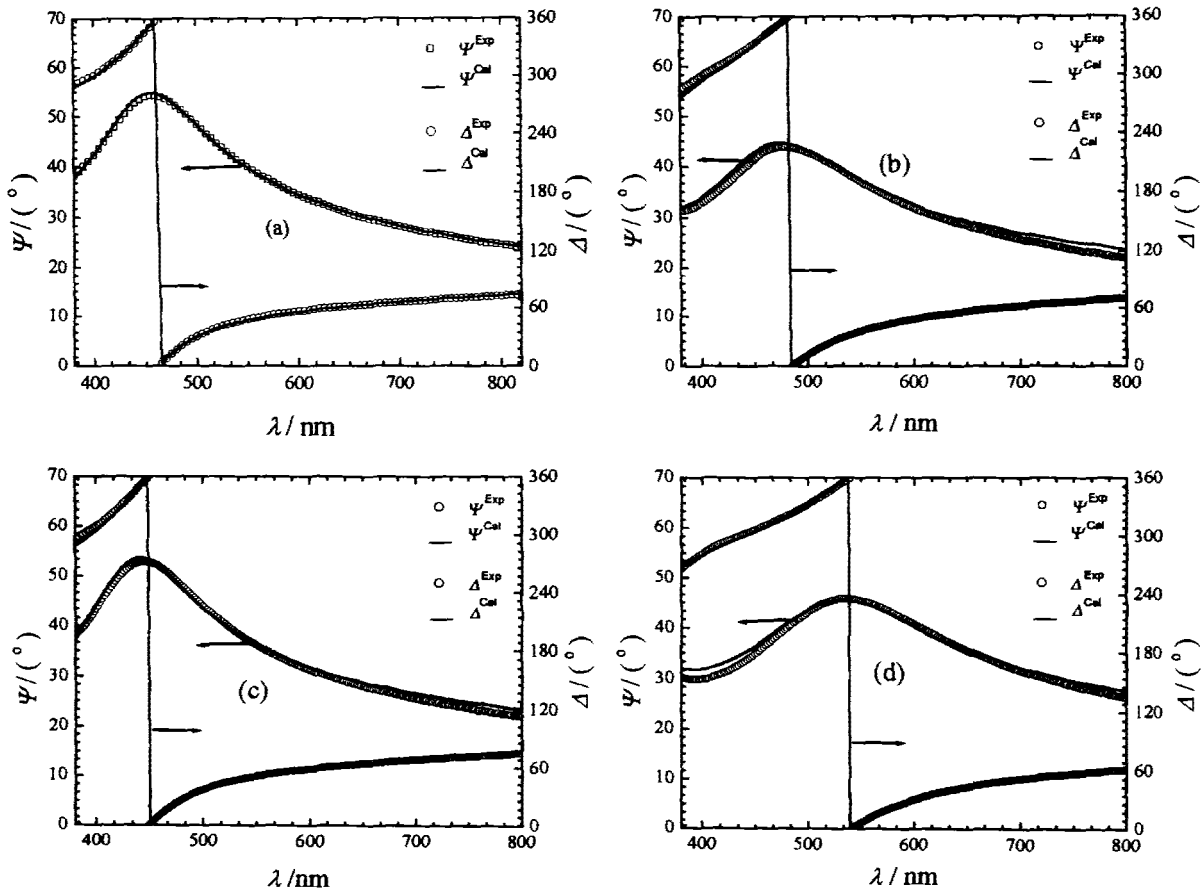


图2 Ba_xSr_(1-x)TiO₃ 单层晶态膜的椭圆偏光谱,其中,空中点为(ψ 和 Δ) 实验测量值,而实线为理论计算结果,入射角为 70°。(a) 单层 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ 膜,(b) 单层 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 膜,(c) 单层 Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ 膜,(d) 单层 BaTiO₃ 膜

Fig. 2 Experimental (dot) and calculated (solid line) ellipsometric spectra (ψ and Δ) of crystalline Ba_xSr_(1-x)TiO₃ single layer films for incidence angle equal to 70°. (a) Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ film, (b) Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ film, (c) Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ film, (d) BaTiO₃ film

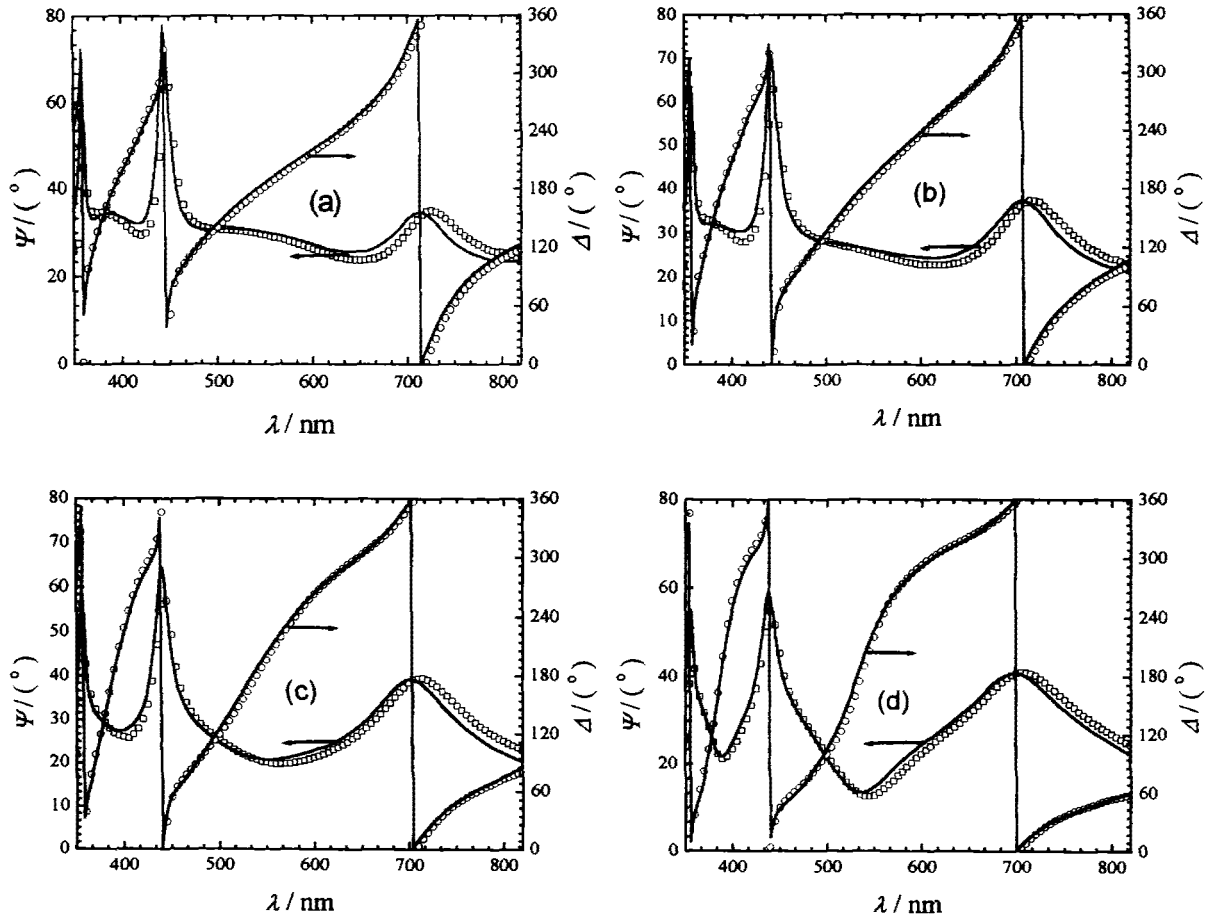


图3 4层结构薄膜($Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$, $BaTiO_3$)的椭圆偏光谱,其中,空心点为(ψ 和 Δ)实验测量值,而实线为理论计算结果。(a)入射角为 60° ; (b)入射角为 65° ; (c)入射角为 70° ; (d)入射角为 75°

Fig. 3 Experimental (dot) and calculated (solid line) ellipsometric spectra (ψ and Δ) of four layers structure film ($Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$, $BaTiO_3$) for incidence angle equal to (a) 60° , (b) 65° , (c) 70° , (d) 75°

1 椭圆偏光谱实验

椭圆光谱测量是测定光与样品相互作用后偏振状态变化的一种非破坏性的光谱技术,它既能获得膜厚,又能同时获得折射率和消光系数随 λ 的变化,而无须利用 Kramers-Kronig 色散积分^[5]从其中之一去求另一个。

椭圆偏光谱测量的基本式是^[6,7]

$$r_p/r_s = \tan\Psi e^{i\Delta}$$

其中 r_p (r_s)是偏振光在与入射面水平(垂直)方向的非涅耳反射系数, ψ 和 Δ 称为椭圆偏参数,均以角度量度($0 < \psi < \pi/2, 0 < \Delta < 2\pi$)。

实验中,我们采用法国生产的 UVISEL/460 型相调制椭圆偏谱仪^[8],图1为椭圆偏谱仪原理示意图。由光源发出的光经起偏器和光弹调制器后入射到样品,再经样品反射后,通过检偏器和单色仪后进入光

电放大倍增管(PMT),我们通过探测光强变化关系可以得到椭圆偏参数 ψ 和 Δ 值。

我们首先对 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$, $BaTiO_3$ 单层膜分别进行了椭圆偏谱测量。图2分别给出了(a)单层 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 膜, (b)单层 $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 膜, (c)单层 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ 膜, (d)单层 $BaTiO_3$ 膜,在入射角为 70° 时的椭圆偏光谱参量及理论计算值。

对于渐变型 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 多层膜结构,由于结构复杂,我们决定采用变角度椭圆偏光谱测量、分析法。变角椭圆偏光谱测量、分析法是一种较有效的确定多层膜结构、厚度、组分的方法^[9,10]。实验中,我们选择了4个不同入射角($60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$)进行椭圆偏参量测量。图3给出了4层 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$, $BaTiO_3$ 膜,在入射角分别为($60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$)时的椭圆偏光谱参量及理论

计算值.

2 分析和讨论

我们采用椭圆偏光谱数据反演法来计算多层膜的光学常数和厚度^[11,12],并且在计算过程中对其膜层参数范围给出合理的限制.数据反演计算的目标函数定义为椭圆偏谱参数测量值 $[\Psi^{exp}(\lambda_i, \theta_j), \Delta^{exp}(\lambda_i, \theta_j)]$ 和计算值 $[\Psi^{cal}(\lambda_i, \theta_j), \Delta^{cal}(\lambda_i, \theta_j)]$ 的均方差,即:

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P + 1} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \{ [\Psi^{exp}(\lambda_i, \theta_j) - \Psi^{cal}(\lambda_i, \theta_j)]^2 + [\Delta^{exp}(\lambda_i, \theta_j) - \Delta^{cal}(\lambda_i, \theta_j)]^2 \}.$$

其中,求和是对所有测量的波长 λ_i 和入射角 θ_j 来求和, P 为未知材料参数的个数.而椭圆偏数据反演计算即是找出具有最小目标函数的结构情况.

在椭圆偏光谱数据反演计算中,我们发现 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 薄膜色散规律与透明Cauchy色散公式符合的很好,这说明 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 薄膜在波谱范围380~800nm内是透明的,消光系数为0.透明Cauchy色散公式:

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^4}.$$

其中, λ 是波长, A, B, C 为拟合参数.

通过椭圆偏光谱分析研究,我们得到单层和多层 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 薄膜的折射率谱和膜层厚度参数.图4分别给出了 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3, BaTiO_3$ 单层膜的折射率谱.图5给出了通过变角椭圆偏光谱测量分析得到的4层膜 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3, BaTiO_3$ 的折射率谱,为了比较我们也同时给出体 $BaTiO_3, SrTiO_3$ 的折射率.由图4,图5可以看出在多层膜结构中 $Ba-$

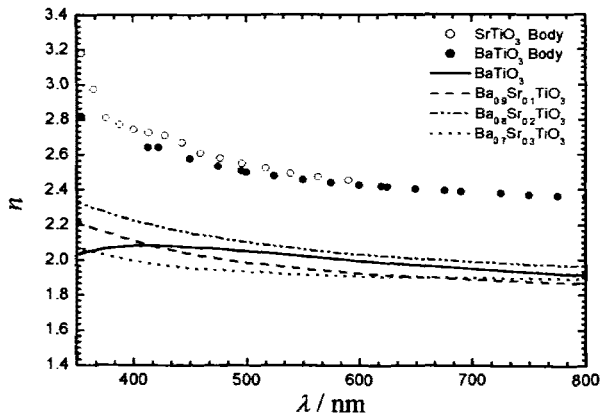


图4 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 单层晶态薄膜的光学常数谱
Fig. 4 The optical constant spectra of crystalline $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ single layer structure films

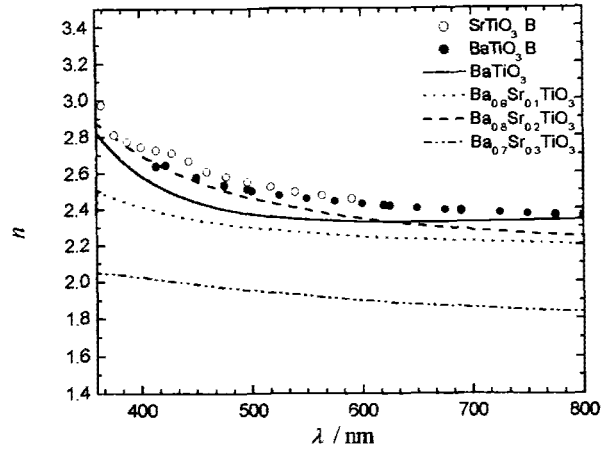


图5 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 多层晶态薄膜的光学常数谱
Fig. 5 The optical constant spectra of crystalline $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ multilayer structure films

TiO_3 薄膜的折射率比单层 $BaTiO_3$ 薄膜折射率大了许多,几乎接近了体 $BaTiO_3$ 的折射率,这说明在渐变型多层膜结构中 $BaTiO_3$ 薄膜的性质更接近体的性质,有利于制备出高介电常数的 $BaTiO_3$ 薄膜,这也间接说明渐变型多层膜结构中 $BaTiO_3$ 薄膜与衬底的结合确实比单层 $BaTiO_3$ 薄膜要好.椭圆偏光谱分析得到的多层薄膜层结构厚度结果由表1给出,为了比较我们也同时给出了由卢瑟福背向散射测量(RBS)得到的结果.从表1可以看出:椭圆偏光谱分析得到的每层薄膜厚度与卢瑟福背向散射测量的结果基本相符,这也间接地验证了我们测量结果的可靠性.

表1 椭圆偏光谱分析膜层结构厚度与RBS得到的结果比较
Table 1 Thickness of different layer obtained from ellipsometric spectra and from RBS

膜层	膜层组分	膜层 \AA (椭圆)	膜厚 \AA (RBS)
1	$BaTiO_3$	754	680
2	$Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$	612	520
3	$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$	568	530
4	$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$	637	590

3 结论

我们用溶胶-凝胶技术在Si(100)衬底上成功地制备出了膜层分别为: $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3, Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3, BaTiO_3$ 的单层和渐变型多层膜结构,首次对渐变型 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 多层膜进行了椭圆偏光谱测量研究,得到了渐变型 $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ 多层膜在380~800nm波段椭圆偏光谱,通过对其椭圆偏光谱进行

解谱分析研究,得到了不同膜层的膜厚和光学常数,其结果显示:椭圆分析得到每层薄膜厚度与卢瑟福背向散射测量的结果基本相符;渐变型多层膜结构中 BaTiO₃ 薄膜的折射率比单层 BaTiO₃ 薄膜折射率大了许多,与体 BaTiO₃ 的折射率相接近,这说明渐变型 BaTiO₃ 薄膜的光学性质接近于体 BaTiO₃ 材料的光学性质,也间接说明渐变型 BaTiO₃ 薄膜与衬底的结合确实有所改善.

REFERENCES

- [1] Uhlmann D R, Dawley J T, Poisl W H, *et al.* Ferroelectric Films. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 2000, **19**: 54 — 64
- [2] Thomas R, Dube D C, Kamalasanan M N, *et al.* Optical and electrical properties of BaTiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 1999, **346**: 212 — 225
- [3] Yeh M H, Liu Y C, Lin I N, *et al.* Electrical characteristics of barium titanate films prepared by laser ablation. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 2143 — 2145
- [4] Cho C R, Shi E, Jang M S, *et al.* Structural and electrical properties of BaTiO₃ thin films on Si(100) substrate by hydrothermal synthesis. *J. J. Appl. Phys.*, 1994, **33** (9A): 4984 — 4990
- [5] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 6th edition. New York: Wiley, 1986, 292 — 294
- [6] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland: Amsterdam, 1977, 186 — 190
- [7] MO Dang. *Solid State Optics*. Beijing: Higher Education Press (莫党. 固体光学. 北京: 高等教育出版社), 1996, 136 — 138
- [8] Jaspersen S N, Schnatterly S E. An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization Modulation technique. *Rev. Sci. Instrum.*, 1969, **40**: 761 — 767
- [9] Colard S, Mihailovic M. Optimisation of experimental conditions for variable angle spectroscopic ellipsometry analysis. Application to GaAs/(Al,Ga)As quantum well characterization. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 1999, **B66**: 88 — 91
- [10] Blaine D J, William A M, John A W. Optical analysis of complex multiplayer structures using multiple data types. *Thin Solid Films*, 1994, **253**: 25 — 27
- [11] LI Hui-Qiu, ZHANG Yue-Li, WEN Jin-Hui, *et al.* Optical properties of lead lanthanum zirconate titanate amorphous thin films. *J. Infrared Millim-Waves* (李辉道, 张曰理, 文锦辉, 等. PLZT 非晶薄膜光学性质研究. 红外与毫米波学报), 2000, **19**: 201 — 204
- [12] YANG Sheng-Hong, YU Zhao-Xian, LI Hui-Qiu, *et al.* Simulated annealing optimization algorithm for inverting ellipsometric spectra. *J. Infrared Millim-Waves* (阳生红, 余招贤, 李辉道, 等. 模拟退火在偏振光谱数值反演中的应用. 红外与毫米波学报), 2000, **19**: 338 — 342