

13

248-232

层状类钙钛矿结构铁电薄膜的 禁带宽度及红外吸收研究*

TN304.9
0484.4

杨平雄 黄志明 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 用 ArF 准分子脉冲激光沉积法 (PLD) 在石英玻璃衬底上制备均匀透明的 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 铁电薄膜. 紫外透射光谱研究表明在波长为 370~900nm 范围薄膜具有很好的透光性, 在 320nm 处有一陡峭的吸收边, 由半导体理论计算得到薄膜的禁带宽度为 3.25eV, FTIR 红外光谱研究表明薄膜晶格振动的特征频率约为 2.4×10^{13} Hz.

关键词 SBT, 铁电薄膜, 红外吸收.

钙钛矿结构 禁带宽度

引言

铁电薄膜具有一系列重要性质, 如高介电、铁电、压电、热释电和光电等特性, 利用这些特性可制作各种功能器件. 近年来, 发现基于层状钙钛矿如 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 的铁电存储器 (FRAM) 具有无疲劳特性、长极化寿命和优良电学性质等^[1], 这一发现引起了世界各国的极大关注, 使 SBT 薄膜成为铁电薄膜研究中最热门的材料之一.

脉冲激光合成薄膜技术在高温氧化物超导薄膜的研制获得巨大成功, 已被广泛用于制备其它薄膜材料. 其原理是利用激光束从靶材上剥离出高能等离子体, 并沉积在加热的衬底上形成薄膜. 与其它薄膜合成技术相比, 其主要优点是: (1) 可降低衬底温度; (2) 保持较好的化学计量比, 特别适合生长复杂组合薄膜; (3) 生长速率高; (4) 沉积参数易调等.

人们已对 SBT 薄膜的电学性质已作了较多的研究^[1~5], 我们也报道过在低温 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上用脉冲准分子激光沉积 (PLD) 法制备的 SBT 薄膜的电学性质^[5], 迄今为止还未见到对其光学性质的报道. 对薄膜光学性质的研究有助于理解 SBT 薄膜无疲劳、在亚微米 (<100nm) 厚度下仍具有体材料的优良电学性质等的微观机制, 如 H. N. Al-Shareef 等人^[5]研究了光照情况下 SBT 薄膜的电学性质, 提出了 SBT 薄膜无疲劳的微观模型.

本文研究了用 PLD 方法在低温石英玻璃衬底上制备的 SBT 薄膜的光学性质.

1 实验

用 ArF 脉冲准分子激光器 (Lambda Physik LPX120icc, 波长 193nm) 沉积 SBT 薄膜, 其能量为 160mJ, 脉冲频率 3Hz, 通过一焦距为 50cm 的透镜将入射激光聚焦到 SBT 陶瓷靶上. 靶由 SrCO₃、Bi₂O₃ 和 Ta₂O₅ 经混合球磨、预烧和压模, 最终烧结而成, 其直径为 3cm, 并

* 国家攀登计划、国家自然科学基金重点项目 (编号 69738020) 和上海启明星计划 (编号 97QE14029) 资助项目
稿件收到日期 1998-11-23, 修改稿收到日期 1999-01-18

以 2r/min 转速旋转. 实验时, 先抽真空至 5Pa, 然后通入纯氧气, 其流量为 20cm³/min, 并保持石英衬底温度为 400℃.

采用 PLD 方法在石英衬底上沉积 SBT 薄膜, 用 CuK_α 作发射源的 RAX-10 型 X 射线衍射仪进行结构分析. 用 PERKIN-ELMER LAMBDA17UV/VIS 紫外-可见光谱仪测量薄膜的光透过率, 以石英玻璃作参比物, 波长范围 190~900nm. 用 BIO-RAD 傅里叶变换红外光谱仪测量室温下薄膜的红外光谱.

2 结果与讨论

用 CuK_α 作发射源的 X 射线衍射仪对低温石英衬底上脉冲激光沉积的 SBT 薄膜进行结构分析, 如图 1 所示. 结果表明低温原位激光沉积的 SBT 薄膜的衍射峰宽而低. 从微观上看, 低温激光沉积的 SBT 薄膜存在较大的内应力, 衬底温度太低晶粒生长不大, 使 X 射线衍射峰的高度较低, 而半峰全宽度则较大, 在 700℃ 高温退火后, SBT 薄膜择优取向为 (115).

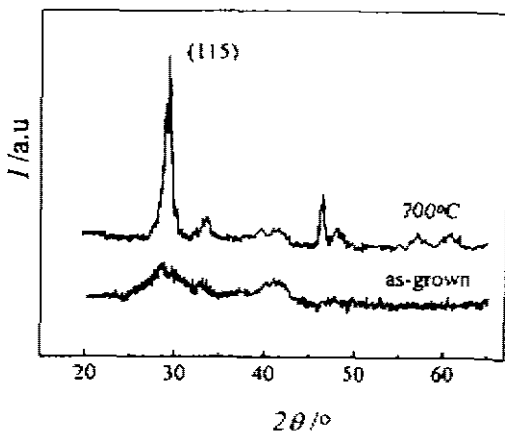


图 1 SBT 薄膜 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the SBT thin films

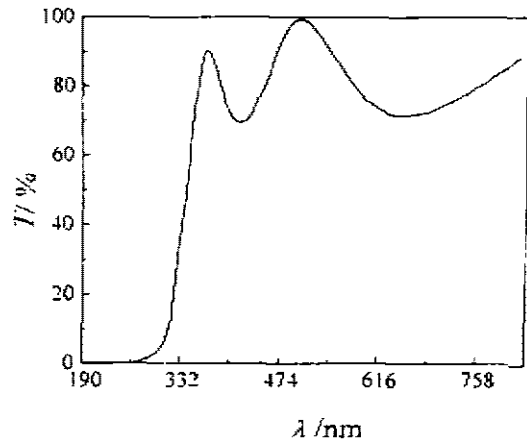


图 2 SBT 薄膜的紫外透射谱

Fig. 2 Ultraviolet transmittance of the SBT thin films

图 2 为 SBT 薄膜的紫外透射光谱图. 薄膜在波长为 370~900nm 范围内表现出良好的透光性, 最大透过率为 100%, 由于多层结构的干涉效应, 在这个波段出现周期性振荡. 在 320nm 处有一陡峭的吸收边. 在吸收边附近, 薄膜的透过率 T 与吸收系数 α 之间满足^[4]

$$T = T_0 \exp(-\alpha d), \quad (1)$$

其中 T_0 是与折射率有关的系数, $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ (κ 是消光系数), d 是薄膜的厚度.

铁电薄膜是高介电常数的电介质, 根据 Lorentz 模型可以将薄膜与光的相互作用看作固体振子在光的电磁辐射的作用下受迫振动, 其光学常数与频率的关系为

$$n^2 - \kappa^2 = 1 + \frac{Ne^2}{4\pi^2 m \epsilon_0} \cdot \frac{v_0^2 - v^2}{(v_0^2 - v^2)^2 + \Lambda^2 v^2}, \quad (2)$$

$$n\kappa = \frac{Ne^2}{8\pi^2 m \epsilon_0} \cdot \frac{\Lambda v}{(v_0^2 - v^2)^2 + \Lambda^2 v^2}. \quad (3)$$

式(2)和(3)给出了电介质光学常数数谱的一般形状和规律,如图3所示,全频可分为4个频率区,在不同频率区其光学性质不同.一般在高频区,有折射率 $n^2 \geq \kappa^2$,因此 SBT 薄膜在吸收边有 $T_0 \approx 1$,那么,在吸收边透过率 T 呈指数减少,即

$$T \approx \exp(-ad). \quad (4)$$

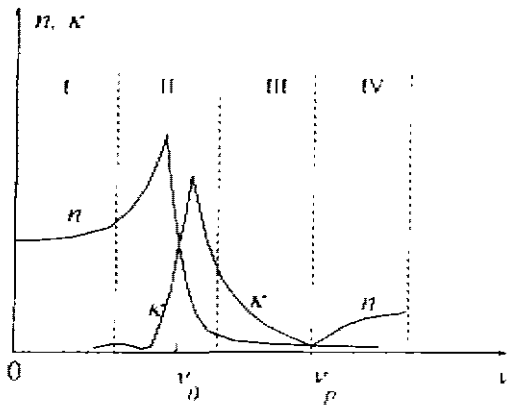


图3 Lorentz 模型计算出的电介质材料光学常数谱
Fig. 3 Calculated optical constants of dielectric materials using Lorentz model

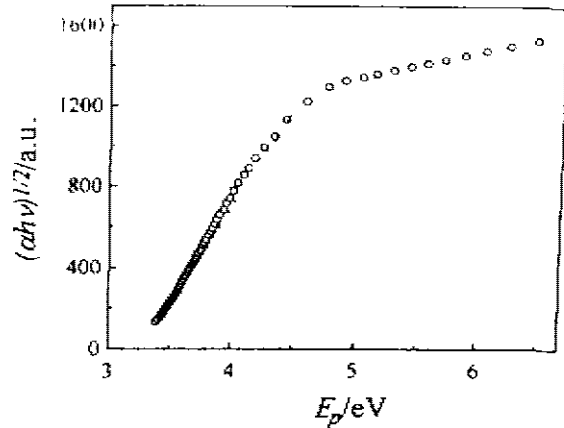


图4 SBT 薄膜的吸收边附近吸收系数与光子能量关系
Fig. 4 Absorption coefficient vs photon energy of SBT thin films near the absorption edge

铁电薄膜属于宽禁带半导体,根据半导体理论,通过对吸收边附近吸收系数与入射光子能量之间的关系拟合,可估计 SBT 薄膜的能隙宽度 E_g .图4为 SBT 薄膜在吸收边附近的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,拟合曲线给出其能隙宽度约为 2.35eV .研究表明,层状结构铁电薄膜的能隙宽度主要与薄膜的晶粒尺寸、晶粒取向以及杂相等因素有关,如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜^[7,8].从微观上看,薄膜的晶粒尺寸大小及取向影响晶界之间的电场耦合,势垒发生变化,使得能隙宽度改变.薄膜中若有 Bi_2O_3 杂相存在,吸收边向长波方向漂移^[7].我们的样品取向为(115),透射电镜分析表明其晶粒尺寸约为 200nm ,如图5所示.因此,对 SBT 薄膜的禁带宽度的准确确定还需要深入的研究.

FTIR 光谱仪是利用迈克尔逊干涉仪将入射的红外频率的电磁波调制成低频干涉波,再由计算机进行快速傅里叶变换,将干涉图转变成能辨认的光谱图.这种光谱仪具有高分辨率、宽波段等优点,能测量强吸收、强散射、弱吸收、弱发射物质的样品.对于原位沉积的 SBT 薄膜在中红外波段没有发现吸收峰,这可能是因为原位沉积的薄膜是非晶态薄膜.

图6为 700°C 退火以后的 SBT 薄膜在室温下富里叶变换红外(FTIR)光谱.从图6可见 SBT 薄膜红外光谱在约 800cm^{-1} 处有一吸收峰,在约 4600cm^{-1} 处有一较宽的吸收峰.对于铁电材料,在红外波段的光吸收和光反射过程一般不涉及电子态跃迁过程,主要是入射电磁波和固体晶格振动状态互相作用或耦合,从而导致涉及声子态的跃迁和光吸收过程.如果我们将铁电薄膜的晶格振动看作最简单的谐振子模型,那么,图6中的 800cm^{-1} 处的吸收峰就



图5 SBT薄膜的透射电镜形貌
Fig. 5 Image of SBT thin films by transmission electron microscopy

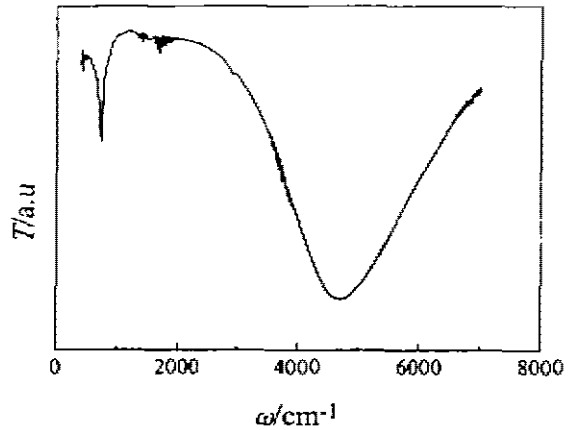


图6 SBT薄膜室温下FTIR透射谱
Fig. 6 FTIR spectrum of SBT thin films at room temperature

是 SBT 薄膜晶格振动的特征吸收,即薄膜晶格振动的特征频率约为 2.4×10^{13} Hz, 而 4600cm^{-1} 处的较宽吸收峰可能是局域振动吸收,这种局域振动可能是由于薄膜中的缺陷、氧空位、杂质或碎晶等引起的.从铁电薄膜红外椭圆偏振光谱测得的介电频谱可以进一步确认其特征频率.

从图7可看到 SBT 薄膜的介电函数的虚部(ϵ_2),即电导率只在约 800cm^{-1} 处有显著的数值,而远离这一波数的电导率近似为零.根据 Lorentz 模型,这一频率即为振子的特征频率,与上述的 FTIR 光谱结果一致.我们还发现介电函数的实部(ϵ_1)即介电系数,它的绝对值随波数的增加而迅速增加,达到最大值,然后逐渐减小.在我们所测试的红外波段,介电系数是负值,这表明红外光波在铁电薄膜中传播有衰减,这种衰减不是由于吸收,而是由于反射.

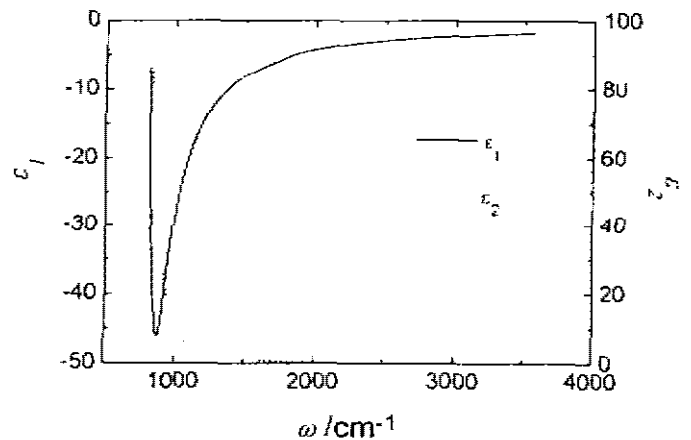


图7 SBT薄膜的红外椭圆偏振光谱介电响应
Fig. 7 Dielectric constant spectra of SBT thin films by IR elliptical polarization spectroscopy

3 结论

采用 PLD 方法在石英玻璃上制备出均匀透明的 SBT 薄膜,对其光学性质进行了研究,结果发现在 320nm 处有一陡峭的吸收边,在波长为 $370\sim 900\text{nm}$ 范围内有很好的透光性,其能隙宽度约为 3.25eV . FTIR 红外光谱研究表明 SBT 薄膜晶格振动的特征频率约为 2.4×10^{13} Hz.

REFERENCES

- 1 Paz de Araujo C A, Cuchiare J D, McMillan L D, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitor, *Nature*, 1995, **374**: 627
- 2 Taylor D J, Jones R E, Zurcher P, *et al.* Electrical properties of SrBi₂Ta₂O₇ thin films and their temperature dependence for ferroelectric nonvolatile memory applications, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(16): 2300
- 3 YANG Ping-Xiong, ZHENG Li-Rong, LIN Cheng-Lu. The ferroelectric thin films of SrBi₂Ta₂O₇ prepared by pulsed laser deposition, *Chin. Sci. Bull.*, 1997, **42**(7): 612
- 4 YANG Ping-Xiong, ZHENG L, LIN C. Electric characteristics of SrBi₂Ta₂O₇ thin films prepared by pulsed laser deposition, *Materials Letters*, 1997, **30**: 245
- 5 Al-Shareef H N, Dimos D, Boyle T J, *et al.* Qualitative model for the fatigue-free behavior of SrBi₂Ta₂O₇, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(5): 690
- 6 Manificier J C, Gasot J, Fillard J P. A simple method for the determination of the optical constants n , k and thickness of a weakly absorbing thin film, *J. Phys E*, 1976, 1002~1004
- 7 Joshi P C, Mansingh A, Kamalasanan M N, *et al.* Structure and optical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by Sol-Gel technique, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **59**(19): 2389
- 8 Tohge N, Fukuda Y, T Minami. Formation and properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ films by the Sol-Gel process, *Jpn. J. Appl Phys.*, 1992, **31**(12A): 4016

ENERGY GAP AND INFRARED ABSORPTION OF LAYER-STRUCTURE PEROVSKITE FERROELECTRIC THIN FILMS*

YANG Ping-Xiong HUANG Zhi-Ming CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract Uniform and transparent SrBi₂Ta₂O₇ films were deposited on the quartz glass substrate using the pulsed ArF laser deposition. The ultraviolet-visible optical transmittance of the SBT films indicates that the absorption edge of the energy gap is at about 300nm, and the energy gap of SBT film is about 3.25eV using semiconductor theoretical calculation. The FTIR spectrum of the SBT thin films shows that the lattice vibrational eigen frequency of the thin films is about 2.4×10^{13} Hz.

Key words SBT, ferroelectric thin films, infrared absorption.

* The project supported by the Scaling Program of China and the National Natural Science Foundation of China and by the QMX Project of Shanghai
Received 1998-11-23, revised 1999-01-18