

化学溶液法制备的 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ 薄膜的结构及光学特性研究*

王根水¹⁾ 赖珍荃¹⁾ 于 剑¹⁾ 孟祥建¹⁾ 孙憬兰¹⁾ 郭少令¹⁾ 褚君浩¹⁾
金承钰²⁾ 李 刚²⁾ 路庆华²⁾

¹⁾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;

²⁾上海交通大学分析测试中心, 上海, 200030)

摘要 采用高度稀释的前驱体溶液在 $LaNiO_3$ (LNO) 薄膜上沉积了 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ (BST) 薄膜. X-射线衍射分析表明 BST 薄膜呈高度的 (100) 择优取向. 原子力显微镜测量发现制备的 BST 薄膜具有大的晶粒尺寸 80~200nm. 用椭圆偏光谱仪测量了光子能量为 0.7~3.4eV 范围内 BST 薄膜的椭圆偏光谱, 用 Cauchy 模型描述 BST 薄膜的光学性质, 获得了 BST 薄膜的光学常数谱和禁带宽度 $E_g = 3.36$ eV.

关键词 化学溶液法, BST 薄膜, 椭圆偏光谱, 光学常数谱.

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION ROUTES

WANG Gen-Shui¹⁾ LAI Zhen-Quan¹⁾ YU Jian¹⁾ MENG Xian-Jian¹⁾ SUN Jing-Lan¹⁾
GUO Shao-Lin¹⁾ CHU Jun-Hao¹⁾ JIN Cheng-Yu²⁾ LI Gang²⁾ LU Qing-Hua²⁾

¹⁾National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

²⁾Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ (BST) thin films were deposited on $LaNiO_3$ thin films by modified chemical solution routes. X-ray diffraction investigation shows that BST thin films are highly preferential (100)-orientation. Atomic force microscopy shows that the films have large size of 80~200 nm. The optical properties of the films were measured by spectroscopic ellipsometry in the photon energy range of 0.7~3.4 eV. Cauchy model was used to express the optical properties of BST thin films. Optical constants (refractive index n and extinction coefficient k) of the BST films were obtained. The band gap E_g of the BST films was determined to be 3.36 eV.

Key words chemical solution routes, BST thin films, spectroscopic ellipsometry, optical constant spectra

引言

钛酸锶钡 ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, 简称 BST) 铁电薄膜具有高介电常数、低介电损耗、居里温度随组成改变以及介电常数随电场的非线性变化等特点, 在超大规模动态随机存储器、室温红外焦平面、微波调谐器件等领域具有广阔的应用前景^[1-4], 成为集成器件领域最广泛研究的材料之一. 人们已对 BST 薄膜的

铁电、介电、漏电等特性进行了广泛的研究^[5-6], 其中采用 LNO 薄膜为衬底制备的 BST 薄膜显示了极佳的电学性能^[7], 并可得到 (100) 择优取向的 BST 薄膜. 但是 LNO 衬底上沉积的 BST 薄膜的光学性能还鲜有报道.

随着薄膜制备技术的发展, 铁电薄膜的研究又重新活跃. 制备 BST 薄膜的方法有射频-磁控溅射法、激光脉冲沉积法、金属有机化学气相沉积和化学

* 国家攀登计划和国家自然科学基金重点(批准号 69738020)资助项目

稿件收到日期 2001-05-15, 修改稿收到日期 2001-09-27

* The project supported by the National Climbing Project and National Natural Science Foundation of China (No. 69738028)

Received 2001-05-15, revised 2001-09-27

溶液法^[11-14]等.最近,用化学溶液沉积的方法,采用高度稀释的前驱体制备的BST薄膜引起了极大的关注^[8-10].化学溶液法具有工艺简单、成本低廉、能在复杂衬底上沉积大面积薄膜和薄膜化学成分易于控制等优点,已成为薄膜制备的主要方法之一.本文采用化学溶液法在Si(100)衬底上制备了LNO导电薄膜,然后在LNO薄膜上沉积BST铁电薄膜.采用椭圆偏振光谱仪研究了LNO薄膜上制备的BST薄膜的光学性能,得到其光学常数谱.

1 实验

1.1 样品制备

用于制备镍酸钡的原料为硝酸钡和醋酸镍,详细的制备过程可参见文献^[15].采用改进的溶胶-凝胶法制备BST薄膜.原材料为:醋酸钡、醋酸镍、钛酸丁酯和冰醋酸为溶剂,去离子水为催化剂,乙酰丙酮为稳定剂,配置成0.07M的BST前驱体溶液.我们使用的衬底材料为Si(100),采用多层镀膜技术制备LNO和BST薄膜,对每一层都进行退火处理,即逐层退火方式(layer by layer annealing)^[15].首先在Si上沉积LNO薄膜^[15],然后将上述高度稀释的BST前驱体溶液通过匀胶机在5000r/min的速度下,spin-coating在LNO/Si衬底上,得到凝胶膜.凝胶膜在180℃烘烤3min,360℃热解3min,然后在750℃退火3min.重复上述过程20次,可得到所需厚度的薄膜.最后,得到的BST薄膜在750℃热处理10min.薄膜的整个热处理过程都是在同一快速热退火(RTA)炉中进行的,样品放置于一石英槽中,加热靠上下两排卤钨灯来实现.整个薄膜的热处理过程都是在空气气氛中进行的.

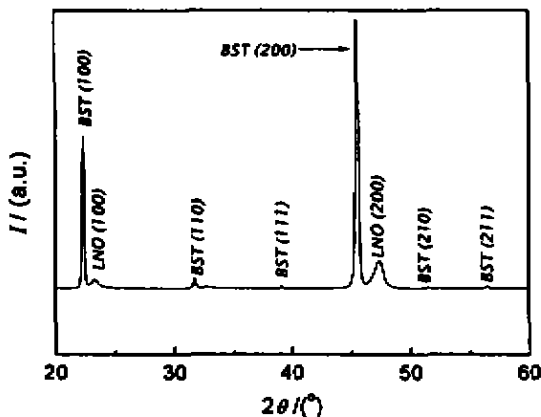


图1 750℃退火的BST薄膜的X-射线衍射谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of BST thin films annealed at 750℃

1.2 样品的性能表征

X-射线衍射(XRD)(D/Max-ra, CuKα, 40kV, 100mA)分析技术用于表征薄膜的结晶性和取向性.用原子力显微镜(AFM)分析薄膜的微观表面形貌.用椭圆偏振光谱仪测量了BST薄膜的厚度及其光学性质,包括折射率、消光系数、吸收系数、复介电常数等.

2 结果和讨论

2.1 结构和形貌

图1是在LNO薄膜上制备的BST薄膜的X射线衍射图,可看出BST薄膜呈高度的100择优取向,薄膜的结晶性能优良.100方向的取向度由(100)、(110)和(111)衍射峰的强度决定,即: $\alpha_{100} = I_{100} / (I_{100} + I_{110} + I_{111})$.XRD结果表明LNO/Si衬底BST薄膜的100取向度为0.92,制备的BST薄膜表面平整、致密、无裂纹.图2是在LNO薄膜上制备的BST薄膜的AFM表面形貌图,可看出BST薄膜晶粒尺寸约为80~200nm.

2.2 光学性能

椭圆偏振光谱测量可直接给出材料的复光学常数,椭圆测量的基本公式为^[16, 17]

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

其中 r_p 和 r_s 分别为偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数.通过测量反射光的偏振状态可得到椭圆偏参数 $\tan \psi$ 和 $\cos \Delta$,采用适当的模型拟合椭圆参数谱可得到复介电常数.有

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2)$$

折射率 n 及消光系数 k 可通过下式计算^[16]:

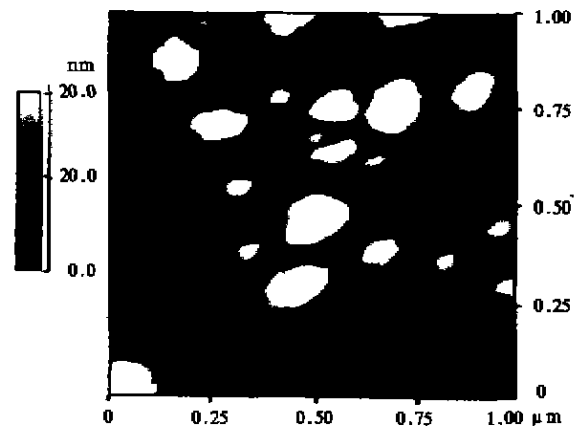


图2 750℃退火的BST薄膜AFM表面形貌
Fig.2 AFM images of surface morphology for BST thin films annealed at 750℃

表 1 拟合得到多层薄膜的各层厚度

Table 1 The thickness of every layer films by fitting

薄膜	Si	SiO ₂	LNO	BST	粗糙层
厚度	1mm	2.78nm	129.51nm	142.52nm	3.33nm

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1} \quad (3)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1} \quad (4)$$

实验中入射角为 65°,起偏器偏振化方向固定在 45°,以 5nm 间隔测量光子能量范围在 0.7~3.4 eV 的薄膜的椭圆参数谱.为了获得 BST 薄膜的椭圆参数,首先对衬底 Si 进行椭圆光谱测量,发现我们使用的 Si 衬底上有一层 2.78nm 的 SiO₂,获得了衬底 Si 的光学常数.再进行 LNO/Si 的椭圆测量,得到 LNO 薄膜的光学常数,然后进行 BST/LNO/Si 多层薄膜的椭圆测量.采用多层模型进行拟合,图 3 给出了 BST 的椭圆参数测量值和拟合值.

拟合得到各层的厚度如表 1.可以看出 20 层的 BST 薄膜的厚度为 142.5nm,单一退火层的厚度仅为 7nm 左右.我们通过降低单一退火层厚度,获得了大晶粒尺寸的 BST 薄膜,与文献报道^[8-10]一致.

图 4 给出了拟合得到的复介电常数谱.图 5 给出了通过式(3)和式(4)计算的折射率 *n* 和 *k* 消光系数值随光子能量的变化曲线.随着光子能量的减少(波长增大),折射率 *n* 的变化满足科希色散模型.

色散曲线在短波长区急剧增加,这是电子带间跃迁附近的典型色散曲线.折射率 *n* 和消光系数 *k* 的快速增大是带隙吸收的标志.制备的 BST 薄膜的折射率 *n* 比文献报道的都要大^[19, 20],这表明了制

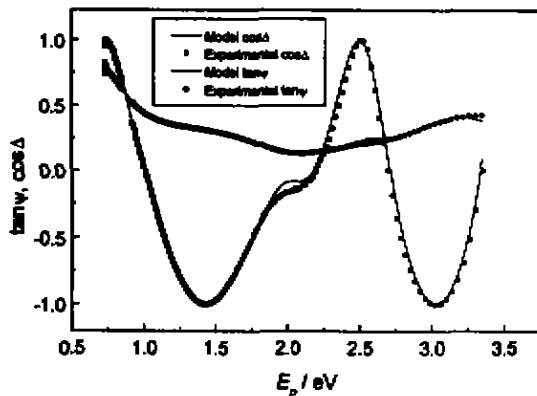


图 3 750°C 退火的 BST 薄膜样品的测量椭圆谱和拟合的椭圆谱

Fig. 3 Experimental and fitted ellipsometric spectra of BST thin films annealed at 750°C

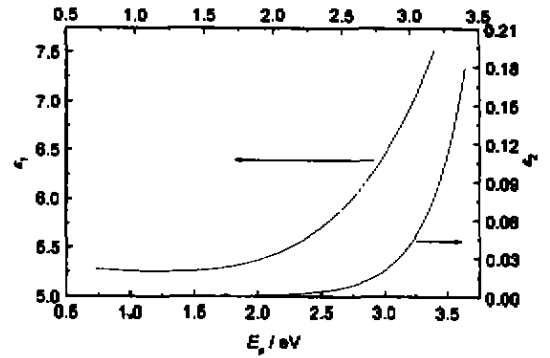


图 4 750°C 退火的 BST 薄膜拟合复介电常数谱
Fig. 4 The fitting spectroscopy of complex dielectric constant of BST thin films annealed at 750°C

备的 BST 薄膜致密度高、晶粒尺寸大,与原子力显微镜的结果一致.这是因为薄膜折射率正比于电子极化强度,与薄膜的孔隙率成反比,因此薄膜孔隙率减少使薄膜的致密度增大,从而导致折射率增大.由于采用了高度稀释的前驱体溶液,单一退火层厚度只有 7nm,750°C 退火得到致密度高、晶粒尺寸大的柱状 BST 薄膜.

BST 薄膜的禁带宽度 *E_g* 估算如下:当 BST 薄膜吸收光子能量 *hν* 使电子在价带与导带发生直接跃迁时,吸收系数与禁带能的关系可表示为^[18]

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

A 为常数,吸收系数 *α* 与消光系数 *k* 的关系为

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (6)$$

图 6 给出 BST 薄膜的吸收系数 *α* 和光子能量的半对数关系.我们发现吸收系数 *α* 随着光子能量的减小而指数下降,这种吸收带尾就是半导体中的乌尔巴赫带尾.定义吸收系数为 10⁴cm⁻¹时的光子能量为 BST 薄膜的禁带宽度 *E_g*,从图 6 可看出

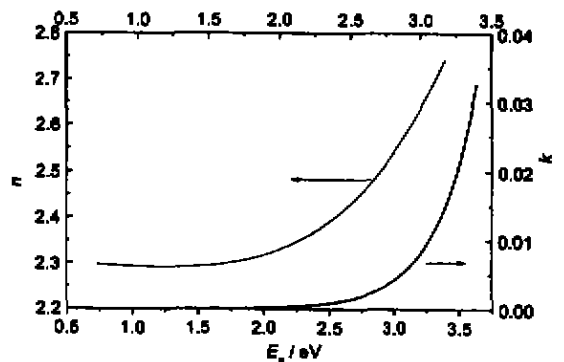


图 5 750°C 退火的 BST 薄膜样品的拟合 *n*, *k* 谱
Fig. 5 The fitting spectroscopy of optical constants *n*, *k* of the BST film annealed at 750°C

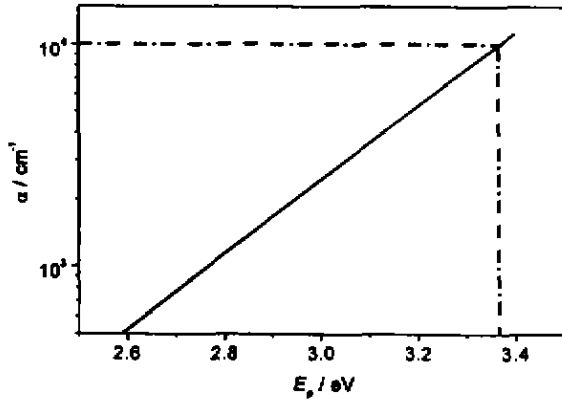


图6 BST薄膜吸收系数与光子能量的半对数关系
Fig.6 Plot of $\log \alpha$ vs photon energy of BST thin film

BST薄膜的禁带宽度为3.36 eV.

3 结论

用化学溶液法制备了高度(100)取向的BST薄膜.薄膜的晶粒尺寸达80~200nm.用椭圆光谱仪研究了高度(100)取向的BST薄膜的光学性质,测量了光子能量为0.7~3.4eV的BST薄膜的椭圆光谱.用Cauchy模型进行拟合,获得了BST薄膜光学常数谱及BST薄膜的禁带宽度 $E_g = 3.36$ eV.椭圆光谱研究表明BST薄膜的结构致密.采用750℃的退火温度及高度稀释的前驱体溶液可获得致密、高 n 、 k 及低禁带能 E_g 的BST薄膜.

致谢:感谢陈平平、黄志明、吕翔、林铁等博士的有益的讨论.

REFERENCES

- [1] Baumert B A, Chang L H, Matsuda A, *et al.* A study of barium strontium titanate thin films for use in by pass capacitors. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**(1):197
- [2] Zafar Sufi, Jones Rogert E, Jiang Bo, *et al.* The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**:3533
- [3] Chang Wontae, Horwitz James S, Carter Adriaan C, *et al.* The effect of annealing on microwave properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**:1033
- [4] Nagaraj B, Sawhney T, Perusse S, *et al.* (Ba, Sr) TiO_3 thin films with conducting perovskite electrodes for dynamic random access memory application. *Appl Phys. Lett.*, 1999, **74**:3194
- [5] Park B H, Gim Y, Fan Y, *et al.* High nonlinearity of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ films heteroepitaxially grown on MgO substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**:2587
- [6] Dietz G W, Schumacher M, Waser R, *et al.* Leakage currents in $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ thin films for ultrahigh-density dynamic random access memories. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**:2359
- [7] Chu C M, Lin P. Electric properties and crystal structure of (Ba, Sr) TiO_3 films prepared at low temperatures on a $LaNiO_3$ electrode by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**:249
- [8] Cheng Jian-Gong, Meng Xiang-Jian, Li Biao, *et al.* Ferroelectricity in sol-gel derived $Ba_{0.6}Sr_{0.2}TiO_3$ thin films using a highly diluted precursor solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**:2132
- [9] Cheng Jian-Gong, Meng Xiang-Jian, Tang Jun, *et al.* Pyroelectric $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ thin films derived from a 0.05M precursor solution by sol-gel process. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**:3402
- [10] Cheng Jian-Gong, Tang Jun, Chu Jun-Hao, *et al.* Pyroelectric properties in sol-gel derived barium strontium titanate thin films using a highly diluted precursor solution. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**:1035
- [11] Im Jaemo, Auciello O, Baumann P K, *et al.* Composition-control of magnetron-sputter-deposited $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1+y}O_{3+z}$ thin films for voltage tunable devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**:625
- [12] Yoon S, Lee J, Safari A. Preparation of thin film $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ by the laser ablation technique and electrical properties. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**:2999
- [13] Chern C S, Liang S, Shi Z, *et al.* Heteroepitaxial growth of BST/YBCO by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:3181
- [14] Tahan D M, Safari A, Klein L. Preparation and characterization of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films by a sol-gel technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(6):1593
- [15] Meng X J, Ma Z X, Sun J L, *et al.* Growth of (100)-oriented $LaNiO_3$ thin films directly on Si substrates by a simple MOD technique for the highly oriented $PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ thin films. *Thin Solid Films*, 2000, **372**:271
- [16] HUANG Zhi-Ming, JI Hua-Mei, CHEN Min-Hui, *et al.* Study on the refractive index of GaAs bulk material by infrared spectroscopic ellipsometry. *J. Infrared Millim. Waves* (黄志明, 季华美, 陈敏辉, 等. GaAs体材料折射率红外椭圆偏振光谱研究. *红外与毫米波学报*), 1999, **18**(1):23
- [17] 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**(3):201
- [18] Kamalasanan M N, Chandra Subhas, Joshi P C, *et al.* Structural and optical properties of sol-gel-processed $BaTiO_3$ ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(27):3547
- [19] Tcheliabou F, Ryu H S, Hong C K. On the microstructure and optical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ films. *Thin Solid Films*, 1997, **305**:30
- [20] Thomas Reji, Dube D C, Kamalasanan M N, *et al.* Optical and electrical properties of $BaTiO_3$ thin films prepared by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 1999, **346**:212