

文章编号:1001-9014(2004)01-0047-04

化学溶液分解法制备的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜 的红外光学性质研究

胡志高, 王少伟, 黄志明, 吴玉年, 陆卫, 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:采用化学溶液分解法在 $n\text{-GaAs}(100)$ 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜. 利用红外椭圆偏振光谱仪测量了波长为 $2.8 \sim 12.5 \mu\text{m}$ 范围内 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的椭圆偏振光谱, 采用 Lorentz-Drude 色散模型拟合获得 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的红外介电常数, 并进一步计算得到折射率 n 、消光系数 k 和吸收系数 α , 拟合计算得到 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的厚度为 139.2 nm .

关键词:化学溶液分解法; $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜; 椭圆偏振光谱; 红外光学性质

中图分类号: TN204; TN206 **文献标识码:** A

INFRARED OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION DECOMPOSITION TECHNIQUE

HU Zhi-Gao, WANG Shao-Wei, HUANG Zhi-Ming, WU Yu-Nian, LU Wei, CHU Jun-Hao
(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films were deposited on $n\text{-GaAs}(100)$ by chemical solution decomposition technique. The infrared optical properties of the thin films were measured by infrared spectroscopic ellipsometry in the wavelength range of $2.8 \sim 12.5 \mu\text{m}$. Lorentz-Drude dispersion model was used to express the infrared dielectric constants of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films, and the refractive index n , the extinction coefficient k and the absorption coefficient α of the thin films were calculated. The thickness of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films was obtained as 139.2 nm by fitting.

Key words: chemical solution decomposition technique; $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films; infrared spectroscopic ellipsometry; infrared optical properties

引言

近年来,人们对高介电常量材料进行了广泛的研究^[1-3]. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜具有较高的相对介电常量(约 150)和相当低的漏电流^[4],是目前研究的高介电常量材料中有希望替代用于高级 MOS 晶体管中传统 SiO_2 栅绝缘层的材料之一;同时, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜还成功地被用作阻挡层,有效地提高了 PZT 铁电薄膜的电学性能^[5],为此,制备出性能优良的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜并对其电学性质和光学性质研究具有很大的实际意义.对 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的各种电学性能

人们已经进行了广泛的研究^[6-8],但是对其光学性质还鲜有报道.制备 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的方法有金属有机化学气相沉积法、激光脉冲沉积法和化学溶液分解法等^[4,6-8].本文采用化学溶液分解法在 $n\text{-GaAs}(100)$ 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜,通过红外椭圆偏振光谱仪研究了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的红外光学性质,从而得到其红外波段的光学常数色散关系.

1 实验过程

由于 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜所应用的光电器件将走向集成化,所以我们研究直接制备在 $n\text{-GaAs}$ 衬底上的材

收稿日期:2002-04-01,修回日期:2003-03-11

Received Date: 2002-04-01, revised Date: 2003-03-11

基金项目:国家重点基础研究专项经费资助项目(G001CB3095)

作者简介:胡志高(1975—),男,江西高安人,现在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攻读博士学位.专业为微电子与固体电子学,研究方向为凝聚态物质的光学性质、光电子器件和椭圆偏振光谱测量技术.

料. 用于制备 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的原料为硝酸铋和钛酸四丁酯, 首先称取一定量的硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶解于冰醋酸中, 然后加入化学计量比的钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), 同时加入少量乙酰丙酮作稳定剂, 将溶液稀释成浓度为 0.2M. 通过匀胶机把前驱体溶液涂布在 n-GaAs(100) 衬底上, 得到凝胶膜. 凝胶膜加热至 400°C 除去其中的有机成分, 便得到所需厚度的薄膜. 最后, 将得到的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜在 550°C 下进行快速热退火处理, 使薄膜结晶. 详细的薄膜制备过程可参见文献[4].

薄膜的结晶性和取向性通过 X 射线衍射 (XRD) 谱 (D/Max-ra, Cu $K\alpha$, 400kV, 100mA) 来表征. 薄膜的红外光学性质采用同时旋转起偏器和检偏器变入射角自动红外椭圆偏振光谱仪^[9] 进行研究, 将 GaAs 衬底背面用粗砂纸打磨毛糙以尽量消除衬底背面反射光分量的贡献. 其中旋转比例为 1: 1, 实验测量入射角为 70° . 测试波长范围为 $2.8 \sim 12.5\mu\text{m}$.

2 结果与讨论

图 1 是在 550°C 下进行快速热退火处理得到的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD 谱, 从图中可以看出双晶衍射的结果与 JCPDS 标准卡片上 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 多晶粉末衍射的数据基本符合, 为多晶取向, 这说明制备的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜是一种多晶薄膜.

红外椭圆偏振光谱测量可直接给出材料的红外波段光学常数, 同时也能给出薄膜的厚度. 椭圆测量的基本公式为^[9]

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

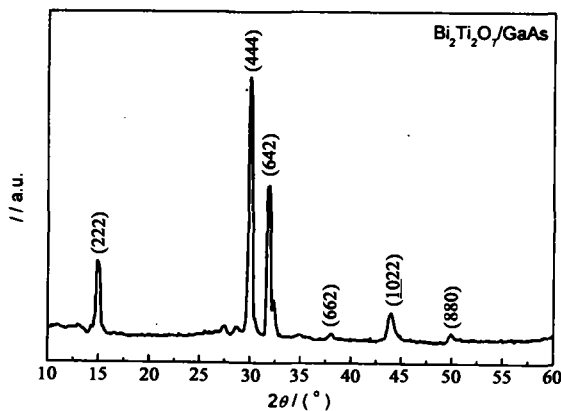


图 1 550°C 下快速热退火处理得到的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films annealed at 550°C

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以确定椭圆偏参数 ψ 和 Δ , 只要根据材料的性质采用适当的光学常数模型来拟合椭圆偏参数就可以得到复介电常数由于

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2)$$

所测试的波长范围其相应的能量 ($0.10 \sim 0.44\text{eV}$) 大于声子能量 ($< 0.10\text{eV}$) 范围, 但是小于 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的禁带宽度, 又考虑到 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的绝缘性, 我们采用 Lorentz-Drude 色散模型进行拟合, 即:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{A^2}{E_{\text{center}}^2 - E(E - i\nu)} - \frac{\omega_p^2}{E(E + i\gamma)} \right) \quad (3)$$

其中 ε_∞ 为高频介电常数, A 为振子的强度 (eV), E_{center} 为振荡中心能量 (eV), ν 为振子的振动能量 (eV), ω_p 为等离子频率 ($\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m_e}}$), γ 为表征能带展宽特性的因子. 采用三相结构 Air/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ /GaAs 进行拟合计算椭圆偏参数, 衬底 GaAs 的光学常数也通过椭圆偏测量来获得, 拟合是否最佳通过 σ 的值来判断, 即:

$$\sigma^2 = \frac{1}{2J - K} \sum_{i=1}^J \left[\left(\frac{\psi_i^{\text{mod}} - \psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

其中, J 为拟合时所采用的实验点数目, K 为拟合时所有的未知参数的数目. 拟合的过程就是优化 σ , 使其最小的过程. 同时, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的光学常数 n 和 k 由以下方程决定:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_1},$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_1}. \quad (5)$$

拟合椭圆偏参数获得的结果如图 2 所示, 实验值与拟合曲线吻合良好. 与表征 2 种偏振光反射率之间比值大小特性的 ψ 拟合结果相比较, 表征位相的特性参量 Δ 的拟合结果误差大一些, 我们认为这是由于测量时仪器引起的误差和对衬底的测量值进行拟合时的误差所导致的. 同时表 1 给出了各模型参数的拟合值, 拟合获得的厚度为 139.2nm , 与台阶仪测量的值基本吻合. 图 3 给出了拟合得到的介电常数色散曲线, 它们表现出绝缘材料的典型色散性质, 拟合振荡中心能量为 0.43eV , 表明 ε_1 随着波长的增加先增加再迅速减小到最小值 -1.83 , 而 ε_2 则呈现近似直线增加的趋势,

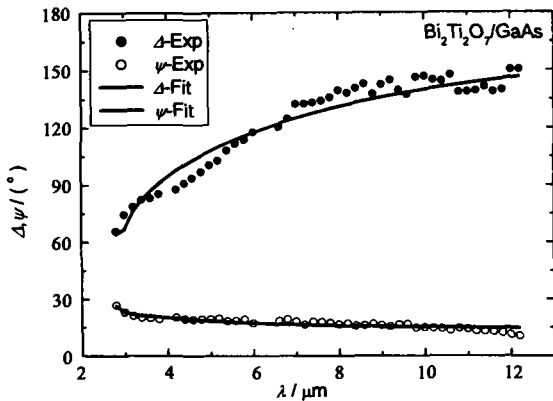


图2 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜样品的测量红外椭圆偏光谱和拟合的光谱曲线

Fig.2 Experimental and fitted ellipsometric spectra of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films

表1 Lorentz-Drude 色散模型参数的拟合值及拟合厚度值
Table 1 The fitted values of Lorentz-Drude dispersion model parameters and the fitted thickness

样品	$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
ϵ_∞	1.48
$A(\text{eV})$	0.10
$E_{\text{center}}(\text{eV})$	0.43
$\nu(\text{eV})$	0.07
$\omega_p (\times 10^{14} \text{Hz})$	1.64
$\gamma (\times 10^{14} \text{Hz})$	1.05
$t(\text{nm})$	139.2
σ	1.8

最后达到最大值 14.9. 图 4 给出了通过方程(5) 计算得到的光学常数 n 和 k , 两者都随着波长的增加而增加, 折射率的增加趋势要比消光系数的增加趋势强, 但是折射率的值低于相应波长的消光系数的值, 与 SBT 铁电薄膜相比较, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的介电常数要小的多, 而且变化趋势也完全不同; 光学常数 n 和 k 的值也小于 SBT 铁电薄膜的值^[10]. 在所测试的红外波段范围, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的折射率 n 的最大值为 2.53, 而消光系数的最大值为 2.87, 它们的最小值分别为 0.68 和 0.96. 在 $2.8 \sim 3.2 \mu\text{m}$ 范围内, $\epsilon_2 \approx 0$, 但是 ϵ_1 是负值, 相应地 $n \approx 0$ 且 $k \approx \sqrt{-\epsilon_1}$, 显然 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜对入射光具有近乎全反射的能力这一点与 Au 在此波段的光学性质相似^[1], 这说明 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜与 SBT 铁电薄膜在近红外波段都具有一些类似于金属的性质^[10]. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的红外光学性质主要是由于它的导带电子的贡献, 如果 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 电子能带结构中的导带是部分填满(如氧空位), 这

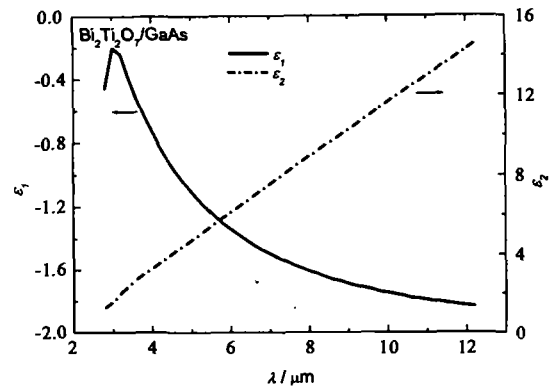


图3 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的拟合介电常数色散关系

Fig.3 The fitted spectroscopy dispersion of the dielectric constants of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films

就有可能使得它在近红外区显现类似于金属的性质(但能力是非常弱的)^[12,13]. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的吸收系数如图 5 所示, 吸收系数随着波长的增加呈现一种复杂的变化的趋势, 当 λ 在 $2.8 \sim 3.2 \mu\text{m}$ 范围内, 吸收系数随波长减小, 过了此范围后逐步增大至最大值 $4.5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, 以后便随之缓慢下降. 它的吸收系数明显大于铁电薄膜 PZT 的吸收系数^[14], 却小于 SBT 铁电薄膜的吸收系数^[10], 最大值出现在波段 $3.8 \mu\text{m}$ 处, 存在宽吸收带, 这可能与薄膜的晶粒尺寸和厚度有关.

3 结论

采用化学溶液法在 n-GaAs(100) 衬底上制备了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 多晶薄膜. 通过红外椭圆偏振光谱仪对其进行测量, 获得 2 个椭圆偏参数 ψ 和 Δ 的值. 考虑到 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的绝缘性, 采用 Lorentz-Drude 色散模型对椭圆偏参数进行拟合计算, 获得了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜

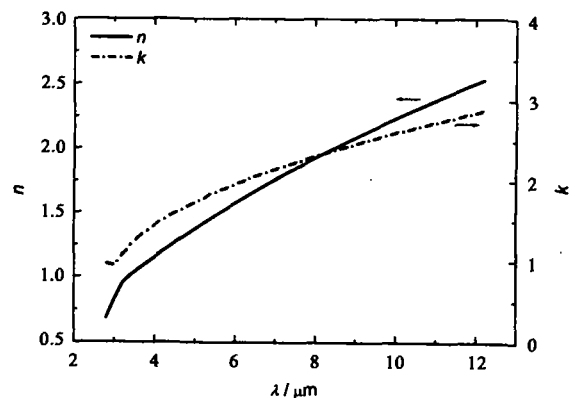


图4 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的拟合光学常数色散关系

Fig.4 The fitted spectroscopy dispersion of the optical constants of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films

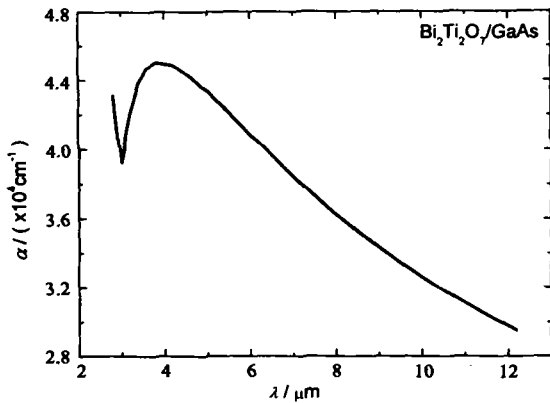


图5 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的吸收系数与波长的关系

Fig.5 Plot of the absorption coefficient α vs. the wavelength λ of the $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films

在红外波段 2.8 ~ 12.5 μm 的介电常数, 结果表明 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜具有典型的绝缘体的光学性质. 通过计算得到了 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的光学常数, 吸收系数的最大值为 $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 并且得出存在宽吸收带. 最后拟合获得的 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜的厚度为 139.2 nm.

致谢 感谢王根水、石富文、林铁等同志在本项工作中给予技术上的帮助.

REFERENCES

- [1] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. Hafnium and Zirconium silicates for advanced gate dielectrics[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(1): 484
- [2] Cava R J, Krajewski J J. Dielectric properties of Ta_2O_5 - ZrO_2 polycrystalline ceramics[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(3): 1613
- [3] Mikhaelashvili V, Betzer Y, Prudnikov I, et al. Electrical characteristics of metal-dielectric-metal and metal-dielectric-semiconductor structures based on electron beam evaporated V_2O_5 , Ta_2O_5 and Al_2O_3 thin film[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(12): 6747
- [4] Wang S W, Wang H, Wu X M, et al. Rapid thermal processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by chemical solution decomposition[J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, **224**: 323
- [5] Wang S W, Wang H, Shang S X, et al. PZT thin films prepared by chemical solution decomposition using a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ buffer layer[J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, **217**: 388
- [6] Fu L W, Wang H, Shang S X, et al. Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *J. Cryst. Growth*, 1994, **139**: 319
- [7] Wu W B, Fumoto K, Oishi Y, et al. Bismuth titanate thin films on Si with buffer layer prepared by laser ablation and their electrical properties[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 1560
- [8] Wu X M, Wang S W, Wang H, et al. Preparation and characterization of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films by chemical deposition technique[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **370**: 30
- [9] HUANG Zhi-Ming, JIN Shi-Rong, CHEN Shi-Wei, et al. Development of infrared spectroscopic ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (黄志明, 金世荣, 陈诗伟, 等. 同时旋转起偏器和检偏器的红外椭圆偏振光谱仪研制. *红外与毫米波学报*), 1998, **17**(5): 321
- [10] Huang Z M, Yang P X, Chang Y, et al. Infrared optical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(3): 1771
- [11] Palik ed. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. Orlando: Academic, FL, 1985
- [12] Shimakawa Y, Kubo Y, Tauchi Y, et al. Crystal and electronic structures of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric materials[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(17): 2791
- [13] Jiang A Q, Hu Z X, Zhang L D. The induced phase transformation and oxygen vacancy relaxation in La-modified bismuth titanate ceramics[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1): 114
- [14] Huang Z M, Meng X J, Yang P X, et al. Optical properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ on platinized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(26): 3980