

文章编号:1001-9014(2007)05-0332-04

$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜结构和光学性能研究

杜凤娟¹, 刘毅^{1,2}, 陶科玉², 阳生红¹, 张曰理¹

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;

2. 深圳大学师范学院, 电子科学与技术学院, 广东 深圳 518060)

摘要:用化学溶液沉积法分别在Si(100)和石英玻璃衬底上成功制备了一系列 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)铁电薄膜;用X-射线衍射仪测量了不同退火温度和不同掺镧量的BLT薄膜的结晶情况,结果显示随着退火温度的升高BLT薄膜结晶越来越好,镧的掺入并不改变钛酸铋薄膜的钙钛矿结构;用椭圆偏光光谱仪对不同退火温度的BLT薄膜进行了椭圆偏光光谱测量,分析得到了薄膜的光学常数谱;用激光显微拉曼光谱仪对不同掺镧量的BLT薄膜进行激光拉曼谱测量,得到了BLT薄膜振动模式随掺镧量的变化。

关键词:铁电薄膜;椭圆偏光谱;拉曼光谱;BLT薄膜
中图分类号: O484 **文献标识码:** A

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ THIN FILMS

DU Feng-Juan¹, LIU Yi^{1,2}, TAO Ke-Yu², YANG Sheng-Hong¹, ZHANG Yue-Li¹

(1. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Normal College and School of Physics and Science, College of Electronic Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Lanthanum-substituted bismuth titanate (BLT) thin films were deposited on Si(100) substrates and on quartz substrates by using the chemical solution deposition method. The crystallinity of BLT thin films was examined by X-ray diffraction (XRD). X-ray diffraction analyses show that the BLT thin films are polycrystalline and the crystalline quality of the films is improved with the increasing of annealing temperature. The optical properties of the BLT thin films were investigated by using a spectroscopic ellipsometry. The optical constant spectra (refractive index n and the extinction coefficient k) of the BLT thin films were obtained. Laser micro-Raman spectrometer was used to study the lattice vibration modes of the BLT thin films deposited on quartz substrates.

Key words: ferroelectric films; spectroscopic ellipsometry; Raman spectroscopy; bismuth lanthanum titanate thin film

引言

铁电薄膜材料在铁电存储器, 电光开关, 微驱动器和光集成等方面具有广泛的应用研究前景, 受到了人们重视。但由于铁电性能好的铁电薄膜材料如: PZT, PLZT 等大都含有铅成分, 而铅会对环境造成一定的影响, 所以, 人们一直希望能用无铅的铁电薄膜材料来取代有铅的铁电薄膜材料。掺镧钛酸铋 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 铁电薄膜是一类无铅的铁电材料, 它具有相对较大的剩余极化强度和较低的热处

理温度, 是几种最有希望取代有铅铁电薄膜材料之一, 受到了人们的极大关注^[1]。

铁电薄膜的制备方法主要有溅射、激光脉冲沉积(PLD)、金属有机物气相沉积(MOCVD)、化学溶液沉积(CSD)等方法, 其中CSD法由于具有工艺简单、成本低廉、薄膜化学成分易于控制等优点, 已成为铁电薄膜制备的常用方法之一。目前人们对BLT薄膜的铁电性和介电性做了大量研究^[2], 对其光学性质也有一些报道^[3-5], 如: BLT薄膜光学常数随着厚度的变化等。本文研究了BLT铁电薄膜的结构随

收稿日期: 2006-11-19, 修回日期: 2007-06-18

Received date: 2006-11-19, revised date: 2007-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(50372085), 广东省科技计划项目(2004B60303001, 2006A1100100)

作者简介: 杜凤娟(1982-), 女, 山东菏泽人, 中山大学硕士, 主要从事铁电薄膜制备及性能研究。

着退火温度以及掺镧量的变化,并以椭圆光谱与拉曼光谱为手段,研究了 BLT 薄膜的光学性质随退火温度的变化以及 BLT 薄膜振动模式随着掺镧量的变化。

1 实验

实验中,以分析纯的硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和化学纯的钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 为原料,以分析纯的冰醋酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 为溶剂、以乙酰丙酮 $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]$ 为螯合剂,按一定的化学计量比把硝酸铋、硝酸镧分别溶于冰醋酸,并混合搅拌均匀;然后,把一定量的钛酸丁酯与乙酰丙酮在 80°C 下螯合半个小时左右;将上述两种溶液混合,搅拌均匀,最后得到均一、稳定、浓度为 0.1M 的橙色透明前驱体溶液。

选用 KW-4A 型台式匀胶机,以转速 3600 r/min ,把前驱体溶液旋涂在清洗过的 $\text{Si}(100)$ 及石英玻璃衬底上,并将所获得的湿膜置于热炉中,在 170°C 下先烘烤 5min ,使湿膜变成干膜,然后在 370°C 下加热 5min ,以分解薄膜中的残余有机物。为了增加薄膜厚度,重复上述过程 6 次,最后把制备的无机膜置于快速退火炉中分别在 400 、 550 、 600 、 650 和 690°C 下快速退火 5min ,得到厚度约为 420nm 的 BLT 薄膜。

对制备的 BLT 薄膜进行了 X 射线、椭圆光谱和激光拉曼谱测量研究。X 射线衍射 (XRD) 采用日本 RIGAKU 厂家的 D/MAX 2200 VPC 型 X 射线衍射仪,测量电压和电流分别为 40kV 和 20mA ,测量时使用 Cu 靶,波长为 1.54056\AA ;椭圆光谱测量采用美国的 Woollam 公司的 M2000U 型椭圆仪,测量范围 $245 \sim 1000\text{nm}$;拉曼光谱采用英国雷尼绍公司的激光显微拉曼光谱仪,实验测量激发波长 514.5nm ,扫描时间 20s 。

2 结果与讨论

图 1 是不同温度下退火得到的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的 XRD 图谱,由图可以看出, 400°C 下退火,薄膜没有衍射峰出现,说明 400°C 下退火薄膜仍为非晶结构; 550°C 下退火,薄膜的 (117)、(020) 等主要钙钛矿相衍射峰开始出现,但此时衍射峰强度较弱,说明 550°C 下退火薄膜开始初步晶化;之后随着退火温度的增加,薄膜的衍射峰越来越强,说明薄膜结晶越来越好; 690°C 下退火,薄膜的各衍射峰均明显增强,表明薄膜已经结晶完全;实验中我们制备

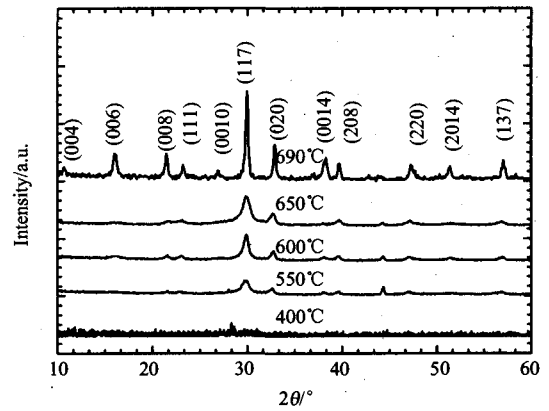


图 1 不同退火温度下快速退火 5min 的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of BLT thin films deposited on $\text{Si}(100)$ substrates annealed at different temperature for 5min in a rapid thermal process furnace in the air

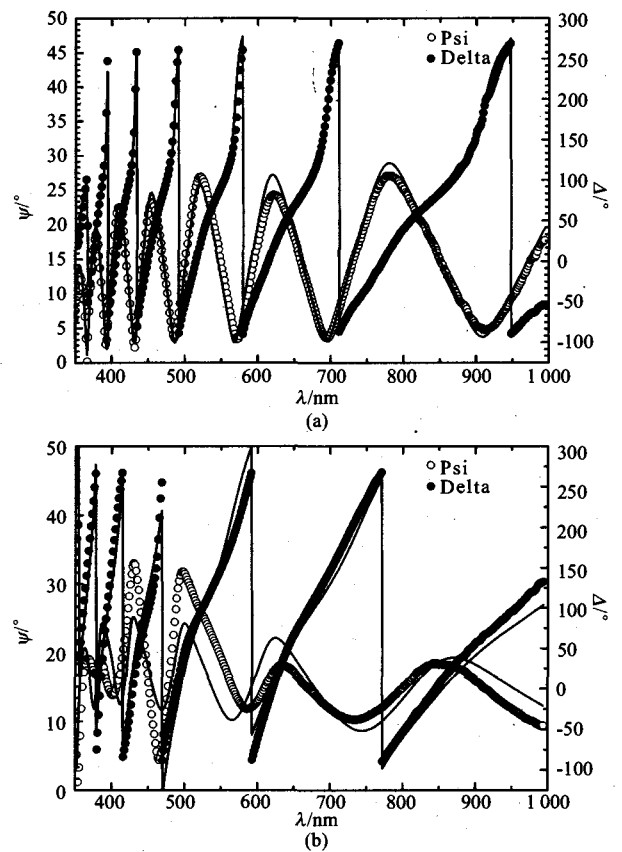


图 2 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜椭圆光谱参数 (Ψ, Δ) 实验测量和拟合曲线 (a) 退火温度为 400°C (b) 退火温度为 690°C

Fig. 2 Analysis of ellipsometric spectra (Ψ, Δ) of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, experimental (dot), calculation (line) (a) annealing temperature = 400°C (b) annealing temperature = 690°C

的 BLT 薄膜为多晶结构,没有出现烧绿石或其他杂相。实验中我们还对不同镧掺杂量的 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

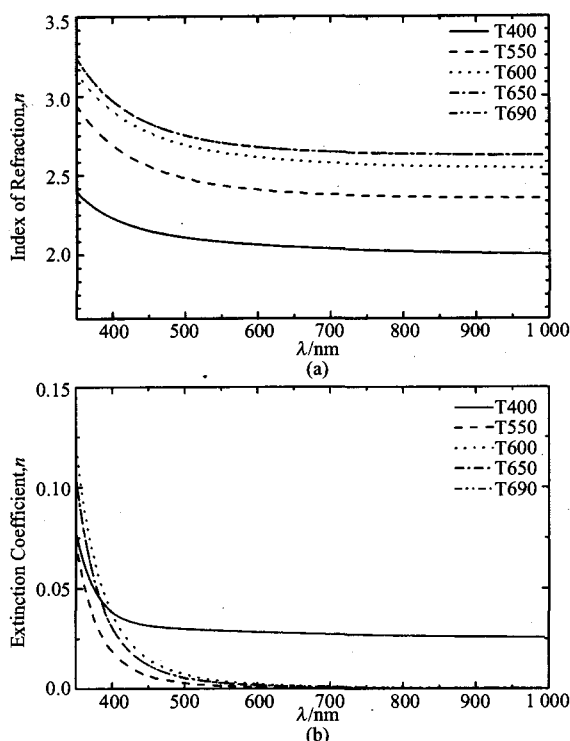


图3 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光学常数谱
Fig. 3 The optical constant spectra of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films

薄膜进行了 X 射线衍射测量,发现镧的掺入并未改变 BLT 薄膜的钙钛矿相结构,其 XRD 图谱基本一样,也未见有焦绿石等杂相出现,所以, La^{3+} 离子取代了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 样品 A 位部分的 Bi^{3+} 离子,并未对样品结构产生明显的影响。

椭圆光谱测量采用美国的 Woollam 公司的 M2000U 椭圆光谱仪,分别对不同退火温度的 BLT 薄膜进行椭圆光谱测量. 实验中选用入射角为 70° , 波长范围为 $350 \sim 1000\text{nm}$.

采用椭圆光谱数据反演法^[6],选用有吸收的 Cauchy 模型对测量得到 BLT 薄膜椭圆参数谱进行分析研究,图 2 给出了退火温度分别 400 和 690°C 的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜椭圆光谱参数 (Ψ, Δ) 的实验测量和拟合曲线,从图 2 可以看出:实验曲线和拟合曲线符合的较好。

由 BLT 椭圆参数谱分析研究得到了 BLT 薄膜的光学常数谱,结果如图 3 所示. 图 3(a) 给出了 BLT 薄膜在不同退火温度下折射率 n 随入射波长的变化曲线. 由图 3(a) 可以看出:1) 非晶态的 BLT 薄膜折射率明显比晶态低;2) 随着退火温度增加, BLT 薄膜晶化程度提高,薄膜折射率 n 值增大. 这主要是因为薄膜折射率与薄膜晶态结构以及薄膜的致密度有关,通常薄膜的结晶越好、致密度越高,其折射

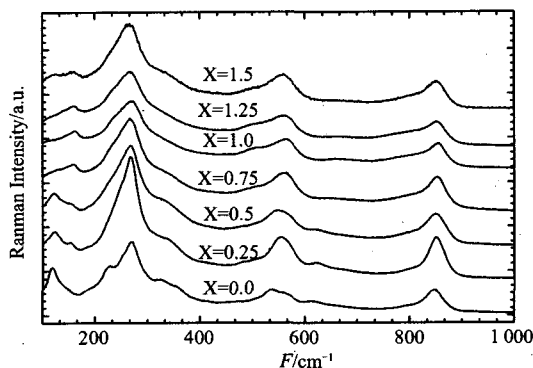


图4 不同镧掺杂量的 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的拉曼谱
Fig. 4 Raman spectra of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films for different concentration

率就越大;而薄膜退火温度越高,薄膜的结晶发育也就越好,薄膜的孔隙率就相对减少,使薄膜致密度增大,从而导致薄膜折射率增大,这与 BLT 薄膜 X 射线衍射分析结果一致。

图 3(b) 给出了不同温度下退火 BLT 薄膜消光系数 k 随入射波长的变化曲线. 由图 3(b) 可以看出:1) 在长波区,非晶态的 BLT 薄膜消光系数 k 值比晶态的高;2) 在短波区, BLT 薄膜消光系数 k 值随着退火温度的增加而增大. 这是因为薄膜消光系数 k 包括吸收和晶粒散射两部份的贡献,在短波区,随着退火温度的增加,晶粒散射作用增大的缘故。

实验对不同镧掺杂量的 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的拉曼光谱进行了测量研究^[7],其结果如图 4 所示. 室温下 BIT 体材料有 16 个拉曼峰^[8],但是由于多晶的薄膜材料对称性的缺失导致拉曼峰强度降低甚至消失,所以,我们只在 BLT 薄膜拉曼谱中找到了 9 个拉曼峰,其中在 $230, 268, 328, 530, 563$ 和 850cm^{-1} 处的拉曼峰被认为是由于 TiO_6 八面体的振动所引起的^[8,9]. 由图 4 可以看出:随着掺镧量的增加, 230 和 328cm^{-1} 处的拉曼峰逐渐展宽,最后消失, 530 和 563cm^{-1} 处的拉曼峰逐渐变宽最后变成 560 处的一个拉曼峰, $268, 560$ 和 850cm^{-1} 处的拉曼峰逐渐变宽,这主要是因为 La^{3+} 与 Bi^{3+} 半径不同,掺进的 La^{3+} 取代 Bi^{3+} 使 TiO_6 八面体的倾斜度减小的缘故。

3 结论

总之,我们成功地用化学溶液沉积法分别在 Si (100) 和石英玻璃衬底上制备了一系列 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的铁电薄膜;对制备出的 BLT 薄膜进行了 X-射

线衍射、椭偏光谱及拉曼光谱测量研究. X-射线衍射结果显示:随着退火温度的升高 BLT 薄膜晶化越来越好,当退火温度为 690°C 时, BLT 薄膜基本完全晶化,掺镧并不改变薄膜的钙钛矿相结构. 由椭偏光谱分析研究和数值反演计算,在 $350 \sim 1000\text{nm}$ 光谱范围内,得到了不同温度下退火的 BLT 薄膜光学常数谱,其结果表明:不同温度下退火的 BLT 铁电薄膜具有不同的光学性质,非晶态的 BLT 薄膜折射率明显低于晶态 BLT 薄膜折射率,随着 BLT 薄膜退火温度的增加,薄膜折射率 n 增大. 激光拉曼光谱结果分析可以看出:由 La^{3+} 取代 Bi^{3+} ,会使 TiO_6 八面体的倾斜度减小,从而导致了拉曼峰的展宽和减弱.

REFERENCES

- [1] Park B H, Kang B S, Bu S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories [J]. *Nature*, 1999, **401**: 682—684.
- [2] Watanabe T, Funakubo H. Effect of cosubstitution of La and V in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on the low-temperature deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 100—102.
- [3] Hu Zhigao, Wang Genshui, Huang Zhiming, *et al.* Optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using spectroscopic ellipsometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 3811—3815.
- [4] Wang G S, Meng X J, Lai Z Q, *et al.* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films prepared by chemical solution routes [J]. *Appl. Phys. A.*, 2003, **76**: 83—86.
- [5] Hu S H, Chen J, Hu Z G, *et al.* The optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films with different thickness prepared by chemical solution deposition [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**: 1223—1229.
- [6] SU Qing-Feng, XIA Yi-Ben, WANG Lin-Jun, *et al.* Studies on infrared spectroscopic ellipsometry of different oriented CVD diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (苏青峰, 夏义本, 王林军, 等. 不同取向金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱特性研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (2): 86—89.
- [7] Idink H, Srikanth V, White W B, *et al.* Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 1819—1823.
- [8] Kojima S, Imaizumi R, Hamazaki S, *et al.* Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**: 5559—5564.
- [9] CHENG Xing-Kui, LIAN Jie, WANG Qing-Pu, *et al.* Measurement of response peak wavelength of quantum well infrared detectors by Raman scattering [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (程兴奎, 连洁, 王青圃, 等. 量子阱红外探测器响应峰值波长的 Raman 散射测量. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (2): 97—99.
- [3] Hanson C M, Beratan H R, Belcher J F. Uncooled infrared imaging using thin film ferroelectrics [J], *Proceedings of SPIE*, 2001, 4288: 298—303.
- [4] Paul Murali. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films [J]. *Rep. Prog. Phys.* 2001, **64**: 1339—1388.
- [5] ZHONG Chao-Wei, WANG Hong-Bing, PENG Jia-Gen, *et al.* Investigation on $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ pyroelectric thin film materials [J]. *J. Infrared Millim Waves* (钟朝位, 汪红兵, 彭家根, 等. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 热释电薄膜材料研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (6): 405—408.
- [6] LI Jian-Kang, YAO Xi, Preparation, structure and characteristics on compositionally graded $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ferroelectric thin films [J]. *J. Infrared Millim Waves* (李建康, 姚熹. $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 成分梯度铁电薄膜的制备、结构及电性能表征. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (4): 250—254.
- [7] MA Jian-Hua, MENG Xiang-Jian, SUN Jin-Lan, *et al.* Silica aerogel thin films prepared at ambient pressure [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (马建华, 孟祥建, 孙璟兰, 等. 常压制备 SiO_2 气凝胶薄膜. *红外与毫米波学报*), 2004, **23** (6): 465—468.
- [8] LI Ya-Wei, MENG Xiang-Jian, YU Jian, *et al.* Study on the preparation of LaNiO_3 thin films using chemical solution decomposition method [J], *J. Infrared Millim. Waves* (李亚巍, 孟祥建, 于剑等, 化学溶液分解法制备 LaNiO_3 薄膜的研究. *红外与毫米波学报*), 2003, **22** (4): 269—273.
- [9] Whatmore R W. Pyroelectric devices and materials [J], *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**: 1335—1386.
- [10] Ruffner J A, Bullington J A, Clem P G, *et al.* Uncooled thin film pyroelectrical IR detector with aerogel thermal isolation [P], US patent, No. 5949071, Sep. 7, 1999.
- [11] Lü X, Chu J H. Phonon heat transport in silicon nanowires [J], *Eur. Phys. J.*, 2002, **B26**: 375—378.

(上接 331 页)