

# 氧分压对脉冲激光沉积 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜性质的影响

万晓婧 王 丽 陈江博 苏雪琼 孔 乐

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

**摘要** 采用脉冲激光沉积(PLD)法在不同氧分压下于 LaAlO<sub>3</sub>(100)基片上成功制备了 SrTiO<sub>3</sub>(STO)薄膜。通过测试,表征了薄膜的微观结构、表面形貌和光学特性。研究表明,对于利用 PLD 法制备 STO 薄膜,氧分压是重要的工艺参数。随着氧分压的降低,薄膜的结晶性变好,并发生由立方晶系到四方晶系的形变;氧分压升高,薄膜晶粒尺寸变大、数目变少,薄膜的厚度减小。薄膜在 400~2500 nm 的可见光和红外波段呈现较低的光学吸收。在 5, 10 和 15 Pa 氧压下制备的 STO 薄膜的能隙宽度分别约为 3.84, 4.13 和 4.05 eV。这为 STO 薄膜进一步的制备与分析提供了良好的实验数据支持。

**关键词** 薄膜;钛酸锶薄膜;脉冲激光沉积;微观结构;光学特性

**中图分类号** O484;TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0907002

## Effect of Variable Partial Pressure of Oxygen for SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Using Pulsed Laser Deposition

Wan Xiaojing Wang Li Chen Jiangbo Su Xueqiong Kong Le

(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** SrTiO<sub>3</sub>(STO) thin films are manufactured on LaAlO<sub>3</sub>(100) substrates by pulsed laser deposition (PLD) with different partial pressures of oxygen. The films' microstructure, surface morphology and optical characteristics are characterized. In accordance with the above results, the partial pressures of oxygen is an important process parameter for the preparation of STO thin films by PLD. With decreasing partial pressure of oxygen, the crystallinity of the thin films has ameliorated, and the structure changes from cubic to tetragonal. Film grain size gradually increases, film grain number and film thickness decrease when the partial pressure of oxygen rises. The STO films present a low optical absorption in the 400~2500 nm wavelength range. The band gap energy of the STO films deposited at 5, 10 and 15 Pa are 3.84, 4.13 and 4.05 eV, respectively. This can provide good experimental data to the further analysis of STO thin films.

**Key words** thin films; SrTiO<sub>3</sub> thin film; pulsed laser deposition; microstructure; optical characteristics

**OCIS codes** 160.2260; 160.4760; 310.1860; 310.6860; 310.6870

## 1 引 言

近年来,因铁电薄膜具有独特的铁电性、压电性、介电性、热释电性以及非线性光学等性能,其制备和研究已成为国际上新型功能材料与器件的一个新热点。目前,受到广泛关注的铁电材料大多是具有复杂的化学和晶体结构的多元金属氧化物,为数

最多、应用最为广泛的是具有独特的结构性能的钙钛矿结构薄膜,其通式为 ABO<sub>3</sub>。具有典型的钙钛矿型结构的 SrTiO<sub>3</sub>(STO)铁电薄膜是有着十分显著的介电性能、光学和光电性能的一种重要铁电薄膜,在微电子学、微波电子学和光电子学器件等领域具有很好的应用前景<sup>[1~4]</sup>,已引起多方面的关注。

**收稿日期**: 2011-04-02; **收到修改稿日期**: 2011-04-29

**基金项目**: 北京市教委基金(Km200910005019)和全国高等学校博士点基金(200800050013)资助课题。

**作者简介**: 万晓婧(1986—),女,硕士研究生,主要从事光学频率变换和非线性光学、脉冲激光沉积铁电薄膜等方面的研究。E-mail: banana86822@emails.bjut.edu.cn

**导师简介**: 王 丽(1958—),女,教授,博士生导师,主要从事光学频率变换及其激光调谐技术、光纤通信中的非线性光学和脉冲激光沉积氧化物半导体材料等方面的研究。E-mail: lwang.1@bjut.edu.cn(通信联系人)

同时铁电薄膜的制备技术也取得了一系列突破,多种薄膜制备手段先后被成功地用于铁电薄膜的制备,如溶胶-凝胶(Sol-Gel)法<sup>[5,6]</sup>、化学气相沉积(CVD)法<sup>[7]</sup>、射频溅射(RF)法<sup>[8]</sup>、分子束外延(MBE)法<sup>[9]</sup>以及脉冲激光沉积(PLD)法<sup>[10~14]</sup>等。PLD法是近年来发展起来的使用范围最广、最受瞩目的制膜方法之一<sup>[15,16]</sup>。并且其在铁电薄膜制备方面显示出了独特的优越性,与其他制备技术相比,它具有保成分性、灵活的换靶装置、低温沉积、设备简单、工艺参数任意调节、沉积速率高等优点<sup>[17]</sup>。脉冲激光工艺参数主要包括衬底温度、反应气氛的气压、激光的波长及输出功率等。这些工艺参数直接决定了薄膜的成分、结构及组织,从而对其性能产生重要的影响。因此,通过调节优化这些工艺参数是制备出高质量的外延薄膜的关键。在铁电薄膜的PLD法制备过程中,氧分压是调整材料微观结构和性质的关键参数,人们对此进行了研究,如 Khodan 等<sup>[13]</sup>分析研究表明氧分压的变化会造成 STO 薄膜的晶格畸变进而影响其介电损耗,Wang 等<sup>[18]</sup>研究了 PLD 法中氧分压对于制备的钛酸锶钡薄膜的晶格参数、择优取向、表面形貌和沉积速率的影响。然而对于 PLD 工艺条件氧分压对 STO 薄膜的结构和性能影响的研究还不全面。本文将利用 PLD 法在 LaAlO<sub>3</sub>(LAO)(100)基片上沉积 STO 薄膜,进一步深入探索讨论 PLD 法制备过程中氧分压对于 STO 薄膜微观结构、表面形貌的影响,还特别加入了对薄膜光学特性影响的研究,获得了薄膜的结晶性、*c*轴晶格常数、薄膜表面颗粒和能隙宽度与氧分压的关系。这对 PLD 法和 STO 薄膜的研究与应用有着积极的意义。

## 2 实验过程

所用靶材为 STO 陶瓷靶材,基片为 LAO(100)。激光系统为 Spectra Physics 公司的 GCR 170 型 Nd:YAG 脉冲激光器,其输出波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns。使用该设备的三次谐波(波长为 355 nm),最大单脉冲能量为 200 mJ。激光束采用焦距为 400 mm 的透镜聚焦到 STO 陶瓷靶材上,其光斑直径为 1 mm。LAO(100)基片依次用无水乙醇和去离子水在超声波清洗机中进行清洗,基片取出并干燥后放入沉积室。基片与靶面平行放置,间距 45 mm。为了保证 STO 薄膜的均匀性,实验时靶绕固定轴旋转。当系统真空度抽至  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 时,充入高纯度氧气(体

分数 99.995%),由于实验室设备限制,使氧气的流量分别保持 8.3,25.5 和 36.8 sccm(标准状态下 8.3,25.5,36.8 mL/min)不变,同时机械泵抽真空与充入氧气达到动态平衡,让沉积时真空室压强分别保持在 5.0,10.0 和 15.0 Pa。聚焦前激光峰值功率为  $(400 \pm 5)$  mW,聚焦后脉冲激光束通过成膜室的光学窗,与靶面成 45° 烧蚀 STO 靶。沉积时基片温度为 800 °C,沉积时间为 1.0 h。沉积结束后,把氧压升为 100 Pa,对基片进行原位退火,退火时间为 0.5 h。退火结束后使基片降至室温,取出基片并妥善保存。

对制备好的 STO/LAO 薄膜,利用德国 BRUKER/AXS 公司 D8 ADVANCE 型的 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析;采用美国 MI 公司 Pico Scan™2500 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜的表面形貌;采用上海亚研电子科技有限公司的 UV1900 型紫外分光光度计对薄膜的紫外可见透射光谱进行测试。以上所有测试均在室温条件下进行。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 测试

图 1 是在不同氧分压条件下在 LAO(100)单晶衬底上沉积的 STO 薄膜的 XRD  $2\theta$  衍射图,扫描范围是  $10^\circ \sim 80^\circ$ 。将图像和国际粉末衍射标准联合会(JCPDS)数据库中的标准卡进行比对,从图 1 中可以看出 STO 薄膜的(100)各级衍射峰从低角度到高角度顺序排开,说明该薄膜材料在 LAO(100)单晶衬底上为[100]取向的近外延生长。此外图 1 中的图谱显示了随着氧分压的增大,薄膜的衍射峰强度逐渐减弱,半峰全宽逐渐增大,STO(200)衍射峰半峰全宽分别为  $1.751^\circ$ ,  $1.778^\circ$  和  $1.804^\circ$ ,单调递增,表明薄膜的结晶性变差,这说明薄膜的结晶特性与氧分压的大小有着密切的联系。但不能一味地利用降低氧分压来提高薄膜结晶性,首先,氧气与烧蚀产物发生反应生成相应的氧化物,保证了薄膜中氧的正常比例;其次,氧气氛围有助于薄膜表面形成大量晶核,从而促进薄膜中晶相的生长,提高薄膜形貌的致密度。根据实验结果可以认为,氧分压为 5 Pa 时薄膜结晶性良好。同时,从图 1 插图中还可看到在高气压下沉积的 STO 薄膜的(200)衍射峰位较低气压时逐渐向右偏移,特别是氧分压为 10 和 5 Pa 的衍射峰之间偏移得更大。根据布拉格方程  $2d \sin \theta = n\lambda$  可知, $d$  随氧分压的增大而减小,也就是说在低气压下沉积的 STO 薄膜中,其 *c* 轴晶格常数被拉长,

STO 发生由立方晶系到四方晶系的形变。这与文献[18]报道的一致。出现上述情况是因为,当氧分压低于一定值时,生长的 STO 薄膜中氧空位的浓度升高,造成氧空位附近的 STO 晶格产生变形。

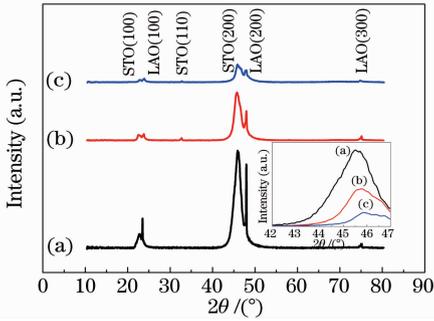


图 1 不同氧分压下生长的 STO 薄膜的 XRD 谱图。

(a) 5 Pa; (b) 10 Pa; (c) 15 Pa

Fig. 1 XRD spectra of STO thin films with different partial pressures of oxygen. (a) 5 Pa; (b) 10 Pa;

(c) 15 Pa

### 3.2 AFM 测试

采用 AFM 对 STO 薄膜的表面形貌进行表征,扫描面积为 3 μm×3 μm。不同氧分压下采用 PLD 法沉积的 STO 薄膜的 AFM 二维和三维图像如图 2 所示。在 5 Pa 氧分压下生长的 STO 薄膜如图 2(a)和(b)所示,从图 2 中可以明显看到在表面上分布着许许多多的晶粒,晶粒尺寸细小,但有比较大的晶粒分布范围。这是由于当氧分压较低时,等离子体羽辉中的粒子在向基片运动的过程中与氧分子碰撞的几率较小,损失的能量也小,沉积粒子到达基片时的动量大,在基片表面的扩散速率较大,表面扩散的平均自由程较长,因此表面的颗粒尺寸细小,颗粒数较多。随着氧分压逐步升高到 15 Pa,如图 2(c)~(f)所示,薄膜晶粒的尺寸逐渐增大。氧分压升高,沉积粒子到达基片时的动量减小,运动的距离较小,晶粒由小变大相互融合,形成明显的大尺寸晶粒。而且颗粒的平均面积逐渐变大,同时颗粒数目也逐渐减少。

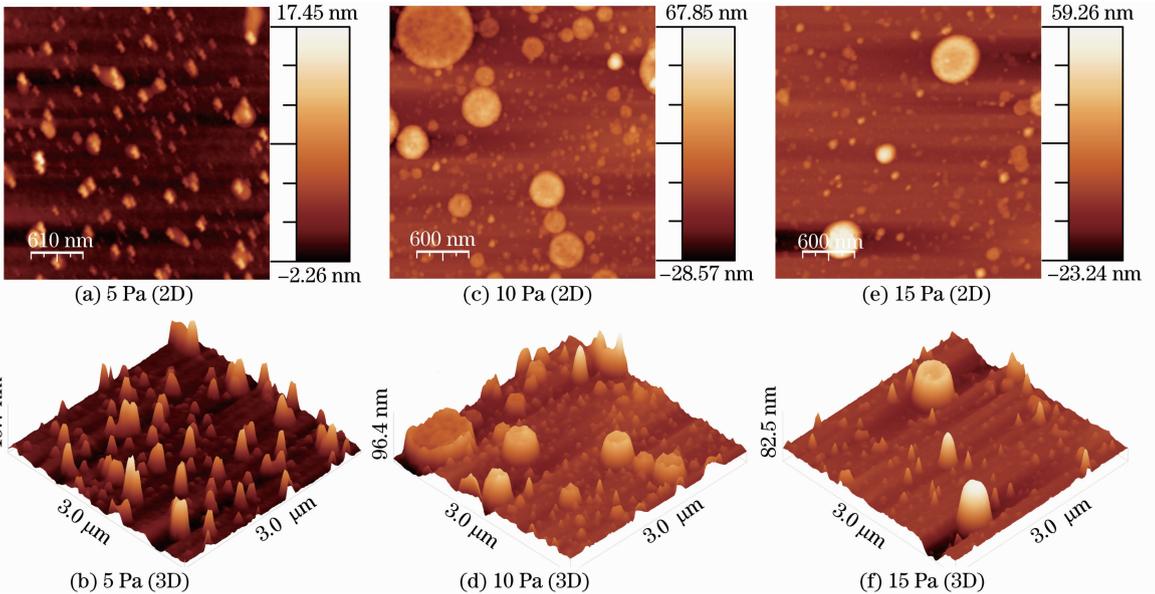


图 2 不同氧分压下生长的 STO 薄膜的 AFM 二维和三维图像

Fig. 2 Surface morphology of STO thin films with different partial pressures of oxygen with AFM in 2D and 3D

### 3.3 透射谱测试

采用双光束紫外分光光度计对不同氧分压下 PLD 法沉积的 STO 薄膜进行透射光谱分析,测量时把与沉积薄膜时所用基片相同的 LAO 基片作为参考片。在紫外、可见、红外(200~2500 nm)波长范围内的透射光谱如图 3 所示。结果表明,氧分压为 5,10 和 15 Pa 沉积的薄膜,在 200~350 nm 的紫外波段有较强的吸收,特别是薄膜依次分别在 316, 278 和 295 nm 处时透射率降为零,入射的紫外光大部分被吸收。薄膜在紫外波段存在一明显的吸收

边,随着波长的增加薄膜透射率逐渐增加,可以从图 3 中观察到在 100 nm 左右的范围内透射率从 0 左右增到 60%左右。另外由图 3 可以看出 5,10 和 15 Pa 沉积的薄膜透射光谱曲线极其相似,薄膜的透射率在 400~2500 nm 的可见光和红外波段均在 60%~100%之间起伏。所以认为薄膜呈现较低的光学吸收,其光学性质较好。而透射率起伏的原因是光在空气-薄膜、薄膜-基片界面会产生干涉,有清晰的干涉条纹结构,这说明本实验所制备的 STO 薄膜样品有着光滑的表面和良好的结构均一性。

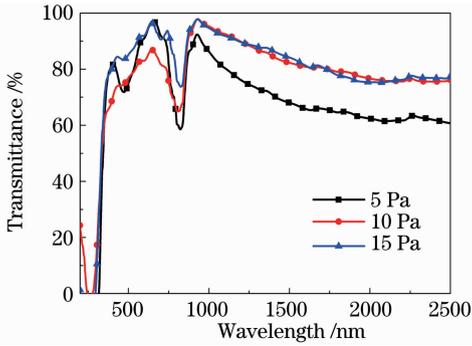


图 3 不同氧分压下沉积 STO 薄膜的透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of STO thin films with different partial pressures

在高吸收区域,光吸收系数  $\alpha(\nu)$  为

$$\alpha(\nu) = \ln[1/T(\nu)]/d, \quad (1)$$

式中  $T(\nu)$  为在频率  $\nu$  处的透射率,  $d$  为薄膜厚度。这里忽略了反射率,因为反射率数值在吸收边附近是十分微小的<sup>[19]</sup>。

光吸收系数和入射光子能量  $h\nu$  的关系为

$$(ah\nu)^2 = \text{constant}(h\nu - E_{\text{gap}}^1), \quad (2)$$

$$(ah\nu)^{1/2} = \text{constant}(h\nu - E_{\text{gap}}^2), \quad (3)$$

式中  $h$  为普朗克常数,  $E_{\text{gap}}^1$  和  $E_{\text{gap}}^2$  为分别与直接跃迁和间接跃迁相联系的直接带隙和间接带隙<sup>[19]</sup>。

经测量,在 5, 10 和 15 Pa 氧分压下制备的 STO 薄膜的厚度分别为 140.80, 86.05 和 81.50 nm。薄膜的厚度随着氧分压的增大而减小,氧分压增大造成薄膜的沉积速率减小,这是由于氧分压较大时,吸附的原子数较少<sup>[20]</sup>。

确定带隙能量通常的方法是绘制  $(ah\nu)^n$  (直接跃迁  $n = 2$  或间接跃迁  $n = 1/2$ ) 和光子能量之间的关系图,比较取哪个  $n$  值能在能带边缘区域给出最佳线性关系。发现取  $n = 2$  时为最佳,根据(1)式和(2)式描绘出在不同氧压下制备的 STO 薄膜的  $(ah\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系图,如图 4 所示。将图 4 中的直线部分延长至横坐标轴,可得到  $(ah\nu)^2 = 0$  时薄膜的直接光学能隙  $E_{\text{gap}}^1$  值。在 5, 10 和 15 Pa 氧分压下制备的 STO 薄膜的能隙宽度分别约为 3.84, 4.13 和 4.05 eV。这些值都大于 STO 固体的能隙宽度 (3.22 eV<sup>[21]</sup>),这是由于衬底和薄膜不同的热膨胀系数而产生的薄膜中的热应力造成的<sup>[21]</sup>。此外薄膜光学能隙宽度随着氧压的升高有所变化,这是因为薄膜中氧的比例改变使价带产生化学位移,可能氧压对薄膜的光学能隙具有一定的调制作用,还需进一步研究。

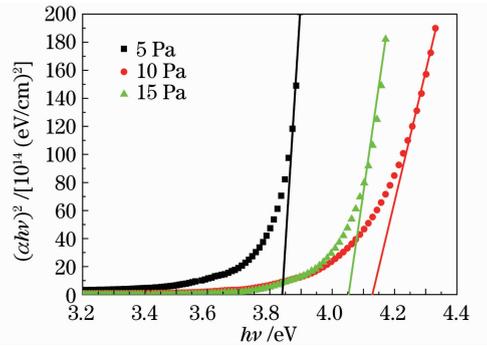


图 4 不同氧分压下沉积 STO 薄膜的  $(ah\nu)^2$  与  $h\nu$  关系曲线

Fig. 4 Curves of  $(ah\nu)^2$  versus  $h\nu$  for STO thin films with different partial pressures of oxygen

## 4 结 论

成功地利用 PLD 方法在 LAO 基片上生长了 STO 薄膜,通过除氧分压以外保持其他沉积参数不变的方法,并利用 XRD, AFM 和光学透射谱等手段来研究氧分压对薄膜微观结构、表面形貌和光学特性的影响。结果表明,实验制备的薄膜为  $[100]$  取向的近外延膜,随着氧分压的增加 STO 薄膜的结晶性变差,在低气压下沉积的 STO 薄膜其  $c$  轴晶格常数会被拉长,表面的颗粒尺寸细小,颗粒数较多,氧分压升高颗粒变大、数目减少。STO 薄膜在可见光和红外波段呈现较低的光学吸收,光学性质较好。在 5, 10 和 15 Pa 氧分压下制备的 STO 薄膜的能隙宽度分别约为 3.84, 4.13 和 4.05 eV。保持适度的氧气压力对于沉积产物的影响至关重要,在 10 Pa 氧分压下制备的 STO 薄膜性质良好。研究 STO 薄膜的光学特性将推动其在光电子学器件等领域实际应用的的发展。

## 参 考 文 献

- 1 K. Bouzouane, P. Woodall, B. Marcilhac *et al.*. Enhanced dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> epitaxial thin film for tunable microwave devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(1): 109~111
- 2 J. T. Dawley, P. G. Clem. Dielectric properties of random and  $\langle 100 \rangle$  oriented SrTiO<sub>3</sub> and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films fabricated on  $\langle 100 \rangle$  nickel tapes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(16): 3028~3030
- 3 Q. X. Jia, A. T. Findikoglu, D. Reagor *et al.*. Improvement in performance of electrically tunable devices based on nonlinear dielectric SrTiO<sub>3</sub> using a homoepitaxial LaAlO<sub>3</sub> interlayer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(7): 897~899
- 4 Minoru Noda, Kazuhiko Hashimoto, Ryuichi Kubo *et al.*. A new type of dielectric bolometer mode of detector pixel using ferroelectric thin film capacitors for infrared image sensor [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999, **77**(1): 39~44

- 5 F. M. Pontes, E. Longo, E. R. Leite *et al.*. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **77**(2): 598~602
- 6 Iwao Suzuki, Masahiro Ejima, Kenichi Watanabe *et al.*. Spectroscopic ellipsometry characterization of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin films prepared by the sol-gel method[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **313-314**(1): 215~218
- 7 Hiroshi Funakubo, Yutaka Takeshima, Daisuke Nagano *et al.*. Deposition conditions of SrTiO<sub>3</sub> films on various substrates by CVD and their dielectric properties[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **334**(1-2): 71~76
- 8 P. Pasierb, S. Komornicki, M. Radecka *et al.*. Structural and optical properties of Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films prepared by RF sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **324**(1-2): 134~140
- 9 M. N. K. Bhuiyan, A. Matsuda, T. Yasumura *et al.*. Study of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> (STO) thin films grown on Si (001)-2 × 1 substrates by molecular beam epitaxy[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **216**(1): 590~595
- 10 Shang Jie, Zhang Hui, Cao Minggang *et al.*. Preparation of PZT thin films and research of laser-induced thermoelectric voltage[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3127~3132  
尚杰, 张辉, 曹明刚等. PZT 薄膜制备及激光感生热电压研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(12): 3127~3132
- 11 J. H. Song, Y. H. Jeong. SrTiO<sub>3</sub> homoepitaxy by the pulsed laser deposition method: island, layer-by-layer, and step-flow growth[J]. *Solid State Communications*, 2003, **135**(10): 563~566
- 12 T. Ohnishi, H. Koinuma, M. Lippmaa. Pulsed laser deposition of oxide thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**(7): 2466~2471
- 13 A. N. Khodan, S. Guyard, J. P. Contour *et al.*. Pulsed laser deposition of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> films growth structure and functional properties [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(16): 6422~6432
- 14 Yang Pingxiong, Zheng Lirong, Wang Lianwei *et al.*. SBT ferroelectric thin films prepared by pulsed excimer laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 1997, **A24**(5): 397~400  
杨平雄, 郑立荣, 王连卫等. SBT 铁电薄膜及其脉冲准分子激光制备[J]. *中国激光*, 1997, **A24**(5): 397~400
- 15 Chen Jiangbo, Wang Li, Su Xueqiong *et al.*. Effect of ZnO thin film of pulsed laser deposition by substrate temperatures [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1539~1544  
陈江博, 王丽, 苏雪琼等. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnO 薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1539~1544
- 16 Lin Xiaodong, Hu Juguang, Liu Yi *et al.*. Time-resolved spectral characteristics of carbon emission for diamond-like film prepared by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 815~818  
林晓东, 胡居广, 刘毅等. 脉冲激光沉积类金刚石膜时碳发射谱的时间分辨特性[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 815~818
- 17 Robert Eason. Pulsed Laser Deposition of Thin Films[M]. New York: John Wiley&Sons, 2007. 4~9
- 18 C. Wang, B. L. Cheng, S. Y. Wang *et al.*. Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of (Ba<sub>0.02</sub>Sr<sub>0.98</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **485**(1-2): 82~89
- 19 P. Y. Yu, M. Cardona. Fundamentals of Semiconductors[M]. Berlin: Springer, 1996. 566~568
- 20 Fu Chunlin, Pan Fusheng, Cai Wei *et al.*. Latest progress on preparation of ferroelectric thin films by pulsed laser deposition [J]. *Laser Journal*, 2008, **29**(4): 5~6  
符春林, 潘复生, 蔡苇等. 脉冲激光沉积制备铁电薄膜材料研究进展[J]. *激光杂志*, 2008, **29**(4): 5~6
- 21 Y. Du, M. S. Zhang, J. Wu *et al.*. Optical properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **76**(7): 1105~1108