

doi:10.3788/gzxb20144305.0531002

# BaTiO<sub>3</sub> 晶体薄膜 PLD 法生长工艺参量研究

张静<sup>1</sup>, 付秀华<sup>1</sup>, 杨飞<sup>2</sup>, 杨彬<sup>3</sup>, 孙德贵<sup>1</sup>

(1 长春理工大学, 长春 130022)

(2 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(3 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

**摘 要:**采用脉冲激光沉积方法在单晶 MgO 基片上外延生长了 BaTiO<sub>3</sub> 晶体薄膜. 为改善薄膜的结晶质量和表面粗糙度, 研究并优化了生长工艺中生长温度和激光能量两个参量, 并对薄膜样片实行原位退火, 找到了 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在优先方向上的结晶效果, 分析了结晶质量对生长温度的依赖关系和不同激光能量对结晶薄膜的表面粗糙度的影响. 利用 X 射线衍射仪测定结晶效果与特性, 原子力显微镜表征 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的结晶表面形貌与粗糙度. 测试结果表明, 在 *c* 轴取向生长 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜, 在 (001) 和 (002) 方向上都出现强度很高的尖锐衍射峰, 具有较好的结晶质量和较小的表面粗糙度, 原子力显微镜测定出薄膜的表面粗糙度为 0.563 nm.

**关键词:**光学薄膜; 光谱分析; 真空镀膜; 光学特性; 生长温度; 激光能量; 结晶质量; 表面粗糙度

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)05-0531002-5

## Growth Process Parameters of BaTiO<sub>3</sub> Crystal Thin Film in PLD Method

ZHANG Jing<sup>1</sup>, FU Xiu-hua<sup>1</sup>, YANG Fei<sup>2</sup>, YANG Bin<sup>3</sup>, SUN De-gui<sup>1</sup>

(1 Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(2 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(3 Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** BaTiO<sub>3</sub> (BTO) waveguide thin films were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on single crystal MgO substrate. In order to improve the crystalline quality and surface roughness, two process parameters of growth temperature and laser energy were studied and optimized, and the film sample was conducted in-situ annealing. The crystallization effect of BTO thin film was found in the first direction. The dependent relations of quality characteristics and growth temperature were analyzed, and the effects of different laser energy on the crystalline film surface roughness were studied. The crystallization effect and characteristic of the film were characterized by X-ray diffraction. The surface morphology and roughness were detected by atomic force microscopy. The results indicate that BTO film could be *c*-axial oriented film. High strength sharp diffraction peak appeared in the direction of (001) and (002). The film has good crystal quality and small surface roughness of 0.563 nm.

**Key words:** Optical film; Spectral analysis; Vacuum coating; Optical character; Growth temperature; Laser energy; Crystalline quality; Surface roughness

**OCIS Codes:** 310.1860; 310.3840; 310.4925

## 0 引言

钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>, BTO)是一种典型的钙钛矿型铁

电材料, 具有优良的铁电、介电、压电及电光等特性, 可广泛应用于微电子学、光电子学、集成光学和微机械学等领域<sup>[1-2]</sup>.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60977052)资助

第一作者: 张静(1984—), 女, 讲师, 硕士研究生, 主要研究方向为光学薄膜. Email: zhangjing840225@163.com

导师(通讯作者): 孙德贵(1962—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光波导器件. Email: goptics@126.com

收稿日期: 2013-08-26; 录用日期: 2013-11-01

<http://www.photon.ac.cn>

BTO 晶体具有很高的电光系数和较低的介电损耗,而在 1 550 nm 处钛酸钡薄膜光波导调制器的有效电光系数可达 560 pm/V 或更高<sup>[3-4]</sup>,相比之下 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的最大电光系数却只有 31 pm/V,因此 BTO 在超高速低电压电光波导调制器件中有重要的研究价值.

随着薄膜制备技术的进步,人们对 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的研究取得了很大的进展,用于制备 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜方法有很多,有脉冲激光沉积、溅射、分子束外延、反应蒸发、溶胶-凝胶和金属有机物化学气相沉积等方法<sup>[5]</sup>.其中脉冲激光沉积的原理是从靶材到薄膜基片的化学能量的传递,在高温条件下生长薄膜.在高温陶瓷超导领域脉冲激光沉积技术已经非常成功,如外延 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜<sup>[6]</sup>.

本文利用脉冲激光沉积方法在单晶 MgO 基片上外延生长了 BaTiO<sub>3</sub> 晶体薄膜.对比分析了不同温度和激光能量下 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的晶体结构,研究了不同激光能量下 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的表面粗糙度的变化.

## 1 实验

实验采用 SD450 型脉冲激光溅射薄膜生长系统 (Pulsed Laser Deposition, PLD), 在尺寸为 (10×10×0.5)mm<sup>3</sup> 的单晶 MgO 基片上外延生长 BaTiO<sub>3</sub> 晶体薄膜.把 MgO 基片依次放在丙酮、去离子水和甲醇溶液中用超声波清洗,后用银浆将其粘在不锈钢基片托上,放入基底样品台上,样品台可加热的最高温度为 750℃.实验所使用的激光器为德国 Lambda Physik 公司所生产的 COMPEX205 型 KrF 准分子激光器,其工作波长为 248 nm,激光能量首先选择 120 mJ,脉冲频率为 3 Hz.沉积前用激光轰击靶材,起到清洁靶材的作用.靶材选用  $\Phi$  30 mm 的 BTO 靶,靶材与基片的间距为 7.5 cm.当真空度抽到  $2.6 \times 10^{-3}$  Pa 时,充入氧气至 1Pa,起到补充氧空位的作用<sup>[7]</sup>,外延生长速率约为 0.037 nm/s.实验结束后,在真空度为  $10^{-4}$  Pa 的氧气压中原位退火,通过退火可以有效降低薄膜的内应力,实现薄膜的二次结晶,改善晶体薄膜在其优先方向上的结晶性<sup>[8-9]</sup>,具体工艺流程如图 1 所示.生长出结晶度高、表面粗糙度低的 BTO 晶体薄膜是本实验的难点问题,而生长温度和激光能量是影响薄膜结晶质量的重要因素.因此我们重点研究了三个不同生长

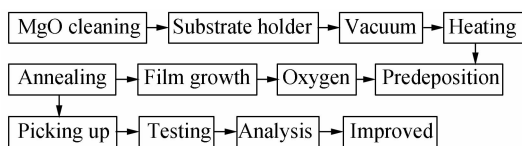


图 1 生长 BTO 薄膜的工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of BTO thin film

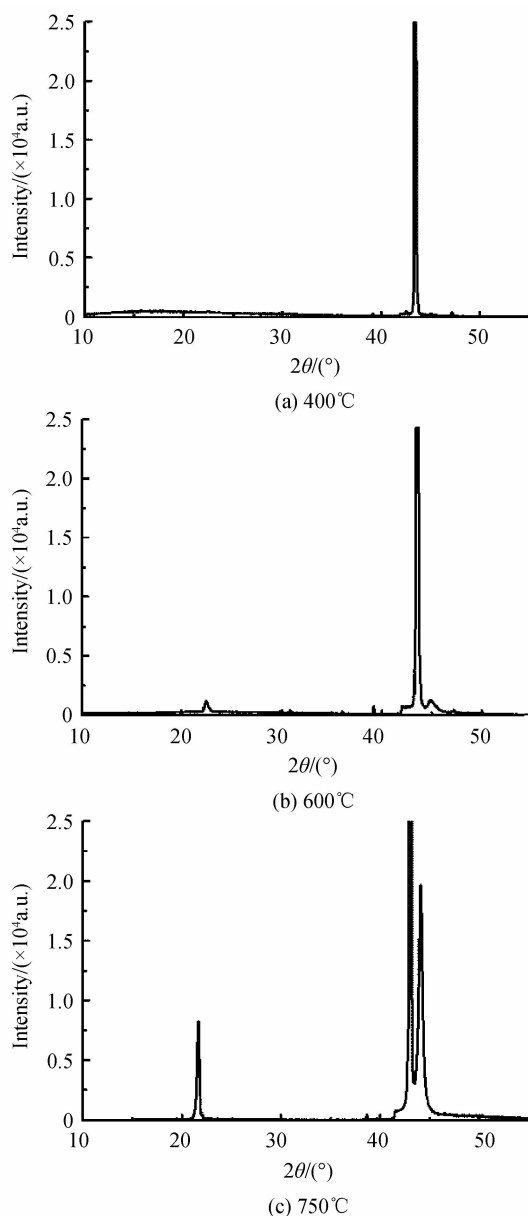


图 2 BTO 薄膜的 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of BTO thin film sample

温度下薄膜的结晶状态和三个不同激光能量下的薄膜的结晶优先性和表面粗糙度.

## 2 测试与讨论

利用 X 射线衍射仪 (X Ray Diffraction, XRD) 表征 BTO 薄膜样片的晶体结构和结晶质量,采用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 测量样片表面粗糙度,观察其表面形貌.

图 2(a), (b) 和 (c) 分别为 400℃、600℃ 和 750℃ 三个不同生长温度下测得的 XRD 结果,图中横坐标是衍射角,纵坐标是衍射强度.衍射峰强度越大,峰越尖锐,薄膜的 *c* 轴取向程度越高,薄膜的结晶质量也就越好<sup>[10]</sup>.

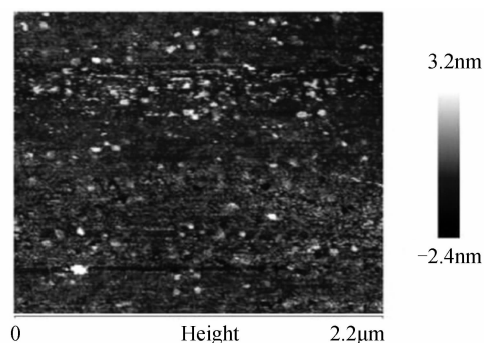


图3 750°C生长温度下测得的 AFM 结果

Fig.3 750°C AFM results of BTO thin film sample

图 2(a) 中只出现基片 MgO 的衍射峰(002), 并无其它取向的衍射峰, 说明在 400°C 的条件下, 没有生长出结晶结构的 BTO 薄膜. 图 2(b) 中除基片 MgO 的衍射峰(002)外出现了一个 BTO 的衍射峰(001), 但衍射峰强度较弱, 说明此温度下没有得到很好的结晶效果. 随着沉积温度提高到 750°C, 图 2(c) 中除基片 MgO 的衍射峰(002)外出现一个很尖锐的晶面衍射峰(001), 是一个无杂相衍射峰, 且衍射峰强度有很大提高, 说明结晶效果得到改善, 此时的成膜质量较好, 薄膜表面粗糙度为 0.836 nm, 如图 3 所示. 由此可见, 相对较高的温度下薄膜结晶性能更好, 这是由于生长温度会影响薄膜表面粒子的动能, 随着衬底温度的升高, 可使表面吸附的原子更易于沿着基片表面扩散迁

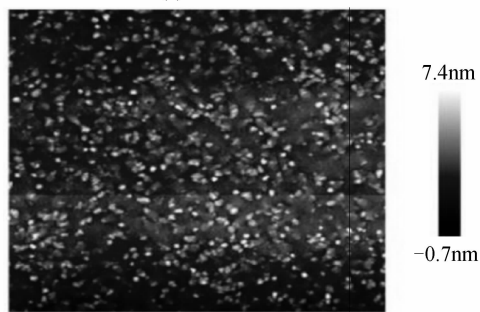
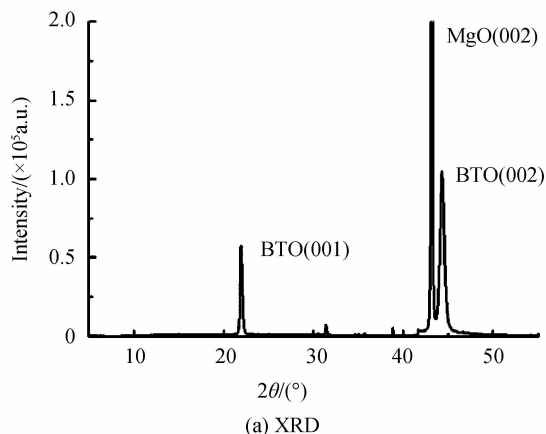


图4 150 mJ, 3 Hz 的质量测试图

Fig.4 Quality test pattern of 150 mJ, 3 Hz

移, 薄膜的结构和晶化程度不断得到改善, 有利于结晶薄膜的生长<sup>[11-12]</sup>.

图 2 中三个温度下生长的 BTO 薄膜是在激光能量为 120 mJ, 激光频率为 3 Hz 条件下的测量结果, 并获得 750°C 的优化生长温度.

除了生长温度外, 激光能量和脉冲频率也是很重要的工艺参量. 因此, 在 750°C 温度下, 提高激光能量至 150 mJ 和 200 mJ, 晶体薄膜晶相优先性与质量的测试结果分别如图 4 和图 5 所示, 图中 (a) 是测得的 XRD 图, (b) 为测得的 AFM 表面图谱.

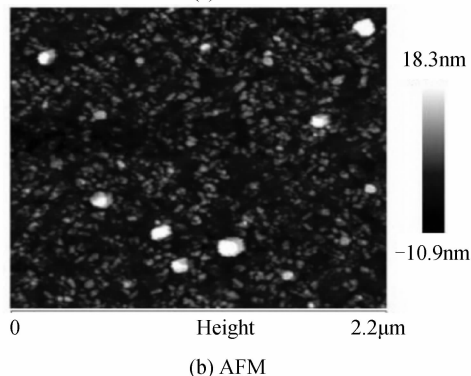
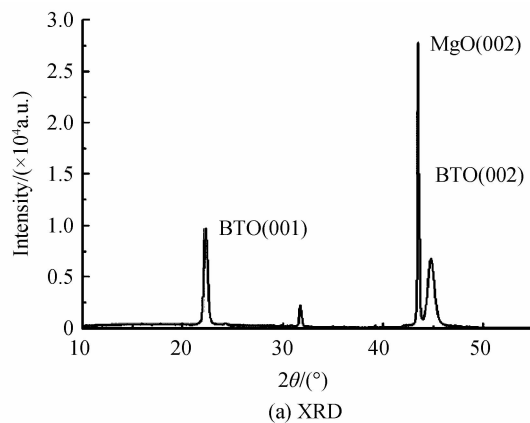


图5 200 mJ, 3 Hz 的质量测试图

Fig.5 Quality test pattern of 200 mJ, 3 Hz

如图 4 所示, 150 mJ 生长的薄膜单晶效果较 120 mJ 条件下的薄膜衍射峰强度提高 5 倍多, 外延质量有很大提高, 但薄膜的表面粗糙度增大至 1.03 nm, 而 200 mJ 生长的薄膜衍射峰强度较 150 mJ 生长的要降低很多, 而且在衍射峰附近还出现杂峰, 这是由于入射激光能量过大, 激光轰击靶材形成粒子喷溅的同时, 飞向衬底的较大粒子团簇没能完全迁移扩散就会凝结成膜, 使结晶质量下降<sup>[13-15]</sup>. 此时薄膜的表面粗糙度进一步增大至 3.64 nm. 由此可见, 随着激光能量的提高, 薄膜的表面粗糙度逐渐增大. 因此把激光能量降低到 120 mJ, 激光频率提高到 5 Hz, 所生长的 BTO 单晶薄膜的 XRD 和 AFM 测试结果分别如图 6 (a) 和 (b) 所示.

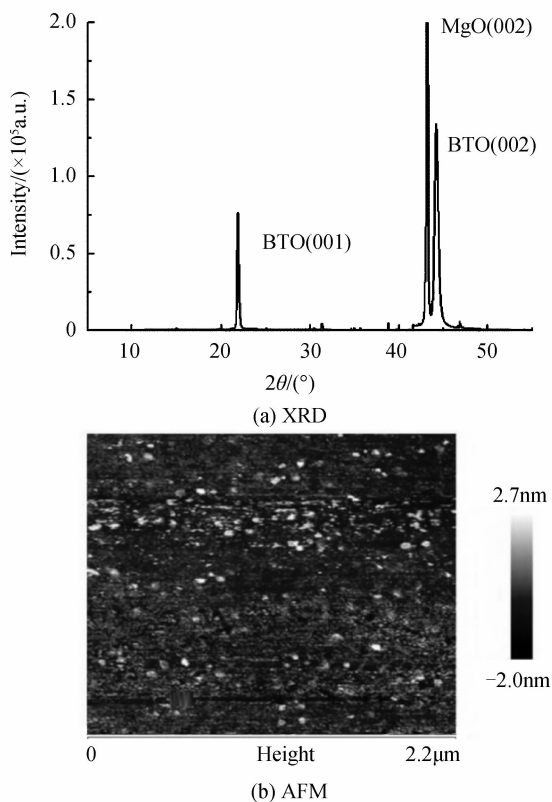


图6 120 mJ, 5 Hz 的质量测试图

Fig. 6 BTO thin film quality test pattern of 120 mJ, 5 Hz

图6(a)中的BTO薄膜在(001)方向上出现的衍射峰强度比150 mJ时进一步提高,衍射峰更尖锐,得到了 $c$ 轴取向的晶体薄膜,此时薄膜表面的粗糙度为0.563 nm,呈现出良好的形貌特征.因此750°C,120 mJ和5 Hz为BTO晶体薄膜具有良好优先性和质量特性的生长条件.对此工艺条件下生长的BTO薄膜进行入射角 $\Phi$ 扫描,得到(101)晶面的衍射图,如图7所示,其中垂直入射角为 $\Phi=0$ .从而可以看出衍射峰每隔90°出现一个,峰的半高宽很小,并且峰的强度相差较小,这不仅进一步证明在生长方向( $c$ -轴)的晶相优先性,而且还表明在BTO薄膜生长过程中,薄膜的外延性很好.

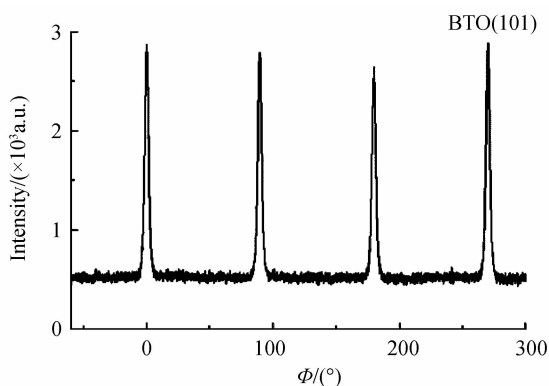
图7 BTO薄膜的 $\Phi$ 扫描

Fig. 7  $\Phi$  scan of BTO thin film

### 3 结论

通过XRD和AFM技术对薄膜的晶体结构和表面粗糙度进行了分析,研究了不同温度和激光能量下BaTiO<sub>3</sub>(BTO)的成膜质量.实验结果表明,在一定温度和激光能量范围内,生长温度越高,薄膜在优先方向上的晶相质量越好;激光能量越高,薄膜的表面粗糙度越大.选择了合适的工艺参量,生长出外延质量良好并且具有 $c$ 轴结晶取向的BTO晶体薄膜.

#### 参考文献

- [1] HUANG G, BERGER S. Combined effect of thickness and stress on ferroelectric behavior of thin BaTiO<sub>3</sub> films[J]. *Apply Physics*, 2003, **93**(5): 2855-2860.
- [2] 钟迪生. 真空镀膜—光学材料的选择与应用[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001: 235-241.
- [3] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等. 现代光学薄膜技术[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006: 114-118.
- [4] LIN W, TSENG T. Growth and ferroelectricity of epitaxial-like BaTiO<sub>3</sub> films on single-crystal MgO, SrTiO<sub>3</sub> and silicon substrates synthesized by pulsed laser deposition[J]. *Apply Physics*, 2002, **77**(12): 6466-6469.
- [5] WEI Xian-hua, HUANG Wen, JIE Wen-jing, *et al.* Oriented growth of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric thin film on Si substrate[J]. *Journal of Silicate*, 2007, **35**(5): 583-587. 魏贤华, 黄文, 接文静, 等. BaTiO<sub>3</sub> 铁电薄膜在硅基片上的取向生长[J]. *硅酸盐学报*, 2007, **35**(5): 583-587.
- [6] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, BI Zhen, *et al.* XRD analysis ZnO grown by laser molecular beam epitaxy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 485-489. 杨晓东, 张景文, 毕臻, 等. ZnO的激光分子束外延法制备及X射线研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 485-489.
- [7] TONG Xing-lin, ZHENG Qi-guang, YU Ben-hai, *et al.* Optical and structural properties of GaN films grown on Si substrate by excimer pulsed laser deposition [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12): 1506-1509. 童杏林, 郑启光, 于本海, 等. 脉冲激光沉积GaN薄膜的结构和光学特性研究[J]. *光子学报*, 2003, **32**(12): 1506-1509.
- [8] SUN D, LIU Z, HUANG Y, *et al.* Performance simulation for ferroelectric thin-film based waveguide electro-optic modulators[J]. *Optical Communication*, 2005, **255**(7): 319-330.
- [9] TONG Xing-lin, JIANG De-sheng, LIU Lian, *et al.* Characterization of PMN-PT thin film formed by femtosecond pulsed laser deposition[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 494-497. 童杏林, 姜德生, 刘恋, 等. 脉冲激光沉积PMN-PT薄膜极性能研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 494-497.
- [10] JIANG Bin, JIANG Shu-wen, LI Yan, *et al.* Lattice strains in BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattice prepared with laser molecular epitaxy[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, **25**(3): 196-199. 姜斌, 蒋书文, 李燕, 等. 激光分子束外延BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>超晶格的晶格应变研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, **25**(3): 196-199.
- [11] SHENG H, JIN K. Effect of oxygen vacancy on the dielectric relaxation of BaTiO<sub>3</sub> thin films in a quenched State[J]. *Apply Physics*, 2012, **111**(6): 104-109.
- [12] ZUO Wei-hua, WANG Hua, REN Ming-fang, *et al.* Effects of anneal temperature to Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> film on p-Si substrate[J].

- Information Recording Materials*, 2007, **8**(1): 51-54.
- 左伟华, 王华, 任明放等. 退火温度对硅基铁电薄 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 晶相结构的影响[J]. 信息记录材料, 2007, **8**(1): 51-54.
- [13] JEI Wen-jing, ZHANG Ying. Influence of growth temperature on the microstructure and dielectric properties of Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> thin film on single crystal oxide substrates [J]. *Journal of Silicate*, 2009, **37**(8): 1424-1428.
- 接文静, 张鹰. 生长温度对单晶衬底上生长 Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜微结构和介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, **37**(8): 1424-1428.
- [14] SU Xue-qiong, WANG Li, CHEN Jiang-bo, *et al.* Properties of ZnO thin films with effect of substrate temperature by PLD [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(24): 296-300.
- 苏雪琼, 王丽, 陈江博等. 不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性[J]. 光子学报, 2010, **39**(24): 296-300.
- [15] QIU Yang, XIONG Jie, TAO Bo-wan. Preparation of YBCO high temperature superconductor films on MgO substrates [J]. *Superconducting Technology*, 2007, **35**(2): 110-113.
- 邱阳, 熊杰, 陶伯万. MgO 单晶基片上 YBCO 高温超导薄膜的制备[J]. 超导技术, 2007, **35**(2): 110-113.