

Sb 掺杂 SrTiO₃ 透明导电薄膜的光电子能谱研究^{*}

崔大复[†] 王焕华 戴守愚 周岳亮 陈正豪 杨国桢

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心光物理实验室, 北京 100080)

刘凤琴 奎热西 钱海杰

(中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室, 北京 100039)

(2001 年 5 月 10 日收到, 2001 年 6 月 25 日收到修改稿)

用 X 射线光电子能谱和同步辐射光电子能谱研究了 Sb 掺杂的钙钛矿型氧化物 SrTi_{1-x}Sb_xO₃ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 薄膜的电子结构. 薄膜由紫外脉冲激光沉积在 SrTiO₃(001) 单晶衬底上. 该薄膜系列在可见光波段透明, 透过率均超过 90%. 其导电性与掺杂浓度有关, 当 Sb 掺杂浓度 $x = 0.05$ 时, 薄膜显示金属型导电性. X 射线光电子能谱和同步辐射光电子能谱研究结果表明, Sb 掺杂在母化合物 SrTiO₃ 的禁带内引入了浅杂质能级和深杂质能级. 浅杂质能级上的退局域化电子离化到导带中会产生一定的传导电子, 这是 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜金属型导电性的起源. 杂质带与导带中低的电子态密度限制了跃迁概率和光吸收. 大的禁带宽度, 小的跃迁概率和弱的光吸收, 是该导电薄膜具有较高光学透明度的原因.

关键词: 光电子能谱, 光学透过率, 脉冲激光沉积薄膜

PACC: 7960, 7865, 81151

1 引 言

钛酸锶(SrTiO₃)是一种钙钛矿金属氧化物绝缘体, 它被广泛用于生长高温超导薄膜的衬底, 作为高电容率材料在超晶格^[1]和下一代超大规模集成电路^[2]中具有潜在的应用价值, 在水的光解中用作催化剂^[3,4]. 它的电输运性质可以通过元素替代式掺杂来调节, 如 Nb 替代 Ti^[5,6] 或 La 替代 Sr^[7]. SrTiO₃ 的这些特性, 不但在光电子器件中具有重要的应用价值, 而且对理论研究具有重要的意义, 近年来引起了相当大的实验上和理论上的研究兴趣.

掺杂的 SrTiO₃ 作为导电层应用在氧化物器件中具有很多优点. 首先, 不同于 SrVO₃ 和 SrMoO₃, 掺杂 SrTiO₃ 的表面具有抗氧化性, 在较高氧压下在其上外延其他薄膜时不易被氧化绝缘. 其次, 掺杂 SrTiO₃ 一般容易外延生长出原胞级光滑的表面, 这对制作具有平整清晰界面的多层膜结构有利, 而且, 它与一些重要的薄膜材料之间具有很小的晶格失配, 如 BaTiO₃, YBa₂Cu₃O_{7-x} 和 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 等, 可以实现

异质结或多层膜外延生长. 为寻找新的氧化物超晶格和隧道结材料, 我们首次用锑(Sb)作为杂质对 SrTiO₃ 进行了替位掺杂研究. 由于锑是一种半金属, 我们期望锑掺杂具有与一般金属元素掺杂不同的性质.

光电子能谱是进行薄膜表面分析的有力工具, 并且对薄膜表面没有破坏性. 我们曾经利用光电子能谱研究了 BaTiO₃ 铁电薄膜和 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 庞磁阻薄膜的电子结构与薄膜生长机理^[8,9]. 本文用光电子能谱技术首次系统地研究了掺杂钛酸锶(SrTi_{1-x}Sb_xO₃)薄膜的电子结构. 不同 Sb 掺杂浓度的 SrTi_{1-x}Sb_xO₃ 薄膜由脉冲激光沉积方法制备, 在进行了 X 射线衍射结构分析, 电阻率随温度的变化曲线测量, 以及光学透过率测量的基础上, 我们着重用 X 射线光电子能谱(XPS)和同步辐射光电子能谱(SR-PES)对该薄膜系列的芯态、价带和禁带内的电子结构进行了分析, 并对薄膜的光电性质作出了定性的解释.

2 样品的制备与测量

我们采用紫外脉冲激光沉积方法^[9,10]在 SrTiO₃

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59832050)和国家重点基础研究计划项目资助的课题.

[†] E-mail: dlcui@aphy.iphy.ac.cn

(001)单晶衬底上制备了 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 薄膜系列. 脉冲激光淀积系统主要由不锈钢真空生长室和 XeCl 准分子激光器 (Lambda Physik LEXRA 200 型) 组成. XeCl 激光器的输出波长为 308 nm, 激光脉冲宽度为 28 ns, 使用的脉冲重复频率为 2 Hz. 激光束汇聚后入射到按化学计量配比烧结的 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 陶瓷靶上, 激光的能量密度为 1.5 J/cm^2 . SrTiO_3 衬底放在硅加热器上, 衬底与靶相距 5.3 cm, 加热器温度设定在 740°C . 薄膜生长过程中生长室内的氧压为 20 Pa, 淀积速率约为 1.8 nm/min . 薄膜淀积完毕之后, 加热器以 20°C/min 的速率降低至室温. 四种掺杂浓度薄膜的厚度均为 150 nm 左右.

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜的晶体结构由 X 射线衍射 (XRD) 方法确定, 它们的电阻率采用 van der Pauw 方法^[11] 测量, 薄膜在可见光波段附近的光学透过率由 ARC Spectra Pro-500I 型自动扫描单色仪给出. 薄膜的电子结构主要采用 VG ESCALab 220i-XL 型 XPS 谱仪研究, XPS 的辐射源为 Al $K\alpha$ 辐射 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). X 射线激发出的光电子强度由相应元素的 XPS 特征峰表征. 用 C 1s 峰位 (284.6 eV) 作参考校准结合能. 薄膜的价带电子态也用北京同步辐射中心的光电子能谱装置进行了观测. 同步辐射的单色束射线由光栅选线, 试验中所用的单色束光子能量分别为 $64.7 \text{ eV}, 79.7 \text{ eV}, 100.1 \text{ eV}, 128.1 \text{ eV}, 149.0 \text{ eV}$ 和 178.0 eV . 结合能参考未掺杂 SrTiO_3 单晶 O 2p 主峰位于 6.75 eV 来校准^[12].

3 结果与讨论

众所周知, SrTiO_3 单晶是典型的立方钙钛矿结构, 在每一个立方单胞中, Ti 原子处于体心位置, Sr 原子在立方体的顶角, 而氧原子位于面心之处. XRD 测量表明, 我们制备的 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜除了 $x = 0.2$ 的薄膜为四方相结构, 具有 a/c 两种取向, 其他三种掺杂薄膜 ($x = 0.05, 0.10, 0.15$) 均为单一 (00 l) 取向, 晶格畸变很小, 仍基本保持立方相.

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜的导电性与 Sb 掺杂浓度有关. 电学测量表明, 当 $x = 0.05$ 时, 薄膜呈现金属型导电性, 其室温电阻率约为 $6.99 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; Hall 测量显示, 该薄膜为 n 型导电, 即电子型导电, 其自由载流子浓度 $n = 3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. $x = 0.10$ 和 0.15 时, 薄膜显示半导体特性, 这可能与施主陷阱随掺杂

浓度增加有关. 当 $x = 0.20$ 时, 正如从 XRD 分析所知, 薄膜发生结构相变, 其电阻率约为 $100 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 几近绝缘. 关于掺杂浓度对 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜导电性的影响详情, 我们将另行讨论.

图 1 给出了 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜在可见光波段附近典型的光学透过率曲线. 由图中可见, 掺杂浓度 $x = 0.10, 0.15$ 和 0.20 的薄膜在 490 nm 至 770 nm 波段范围之间的透过率均超过 90% 以上, 而在 400 nm ($h\nu = 3.1 \text{ eV}$) 和 800 nm ($h\nu = 1.55 \text{ eV}$) 附近存在两个吸收峰, 前者对应价带至导带之间的禁带宽度, 后者对应杂质能级至导带能级的光跃迁. 对掺杂浓度 $x = 0.05$ 的薄膜, 透过率超过 95% 的波段更宽. 它在短波段 390 nm ($h\nu = 3.2 \text{ eV}$) 附近有很窄的强吸收峰, 对应禁带宽度. 由于掺杂浓度较低, 该薄膜在 800 nm 附近没有显示明显的吸收峰.

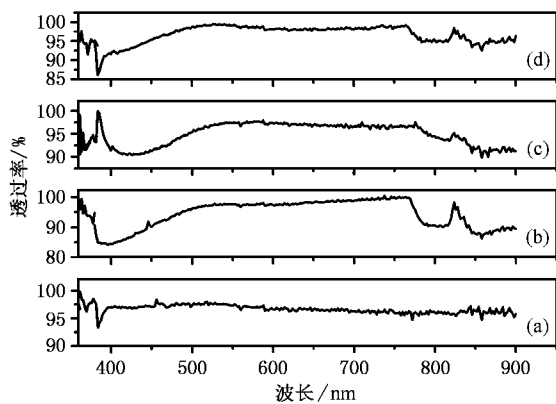


图 1 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜的典型光学透过率谱 (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.20$.

图 2 给出了 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 样品的 Sb 3d 和 O 1s 区域的 XPS 芯能级谱. 在 530 eV 附近, 未掺杂 SrTiO_3 样品的 XPS 谱只有 O 1s 及其缺陷态 (特征峰 A), 在 539 eV 邻域没有任何特征峰. 而 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 薄膜没有明显的缺陷态, 则不存在类似未掺杂样品的特征峰 A. 另一方面, $\text{SrTi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜对应的主峰可分解为两个特征峰, 如在 529.3 eV 和 530.3 eV 处, 分别对应 $\text{O}^{2-} 1s$ (在 TiO_2 中为 529.5 eV) 和 $\text{Sb}^{5+} 3d_{5/2}$ (在 Sb_2O_5 为 530.6 eV, 而在 Sb_2O_3 中为 529.7 eV^[13]). 在 539.5 eV 处的特征峰来自 $\text{Sb}^{5+} 3d_{3/2}$ 电子态 (在 Sb_2O_5 为 539.8 eV 而在 Sb_2O_3 中为 539.0 eV^[9]). 测量结果表明, 薄膜中 Sb 的结合能随 Sb 的掺杂浓度增加而增加. 对 $x = 0.20$, $\text{Sb}^{5+} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Sb}^{5+} 3d_{3/2}$ 特征峰分别位于 530.9 和 539.7 eV. 从结合能可

推断, Sb 杂质在薄膜中为 +5 价. 因此, Sb 作为杂质可以提供施主电子. Sb⁵⁺ 3d_{3/2} 特征峰强度的变化与 x 值的变化相一致, 说明 Sb 确实掺入了 SrTiO₃ 之中, 并且薄膜中的 Sb 的浓度与相应靶材组成比例.

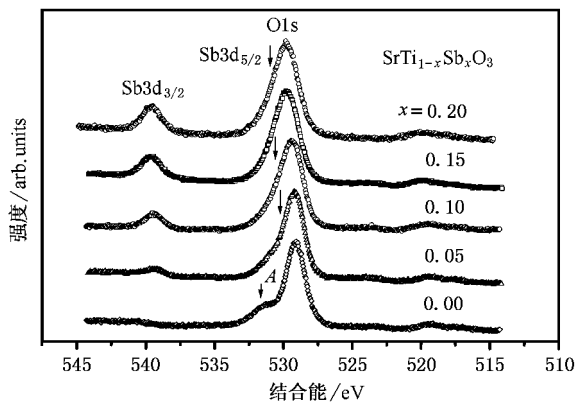


图 2 SrTi_{1-x}Sb_xO₃ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 薄膜和未掺杂 ($x = 0$) SrTiO₃ 样品在 Sb 3d 和 O 1s 芯能级附近的 XPS 谱

下面着重研究金属型导电 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜的价带和禁带内的光电子能谱. 图 3 给出 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜光子入射能量分别为 64.7 eV, 79.7 eV, 100.1 eV, 128.1 eV, 149.0 eV 和 178.0 eV 条件下的同步辐射价带光电子能谱. 不同光子入射能量条件下的谱图线型大体相似, 但是, 特征峰的强度和线宽均有不同. 这正反映了价带谱形状与入射光子能量大小有强烈的依赖关系. 这里, 特征峰 A (~ 4.7 eV) 来自反键态 O 2p—O 2p 电子的相互作用, 特征峰 B (~ 6.7 eV) 主要来源于 O 2p 电子, 同时也含有一定的成键态 O 2p 与 Ti 3d 电子的杂化成分^[13,14]. 在

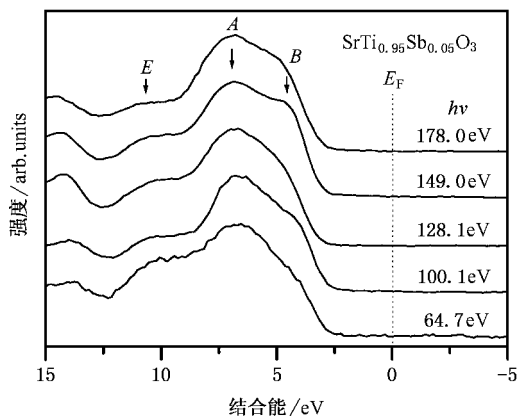


图 3 不同入射光子能量条件下, SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜的 SR-PES 价带谱 (入射光子能量分别为 $h\nu = 178.0, 149.0, 128.1, 100.1$ 和 64.7 eV)

Fermi 能级以下 10.7 eV 附近的 XPS 特征峰来自吸附的 C 2s 电子发射^[15].

SrTiO₃ 中掺杂 Sb 时, Sb⁵⁺ 取代的 Ti⁴⁺, 将在母体 SrTiO₃ 的禁带中产生杂质施主能级, 包括局域和退局域态能级. 在室温下, 部分位于 Fermi 能级 ($E_F = 0$) 附近的退局域化电子由于热激发进入导带, 成为自由载流子, 即传导电子. 为了研究 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜的导电性与电子结构的关系, 我们也用 XPS 技术观测了该薄膜 ($x = 0.05$) 的价带和 Fermi 能级附近禁带内的能谱, 如图 4 所示. 未掺杂 ($x = 0$) SrTiO₃ 的相应 XPS 谱也绘在了图中, 其禁带宽度为 ~ 3.2 eV, 对应 O 2p 占居态价带顶与 Ti 3d 未占居态导带底之间的宽度. 由 XPS 谱图可见, 与未掺杂样品比较, 在结合能为 3 至 15 eV 区间, 掺杂样品的特征峰 A 的强度有较明显的增加, 显然与杂质态和 O 2p 电子的相互作用有关; 在 Fermi 能级附近, 未掺杂样品没有明显的 XPS 特征峰结构. 而对掺杂样品, 我们在 Fermi 能级以下的禁带内观察到两个微弱的 XPS 峰. 图 5 给出了相应于图 4 中结合能在 2 eV 至导带底附近放大后的 XPS 谱. 特征峰 A 出现在 Fermi 能级以下 ~ 1.5 eV 位置, 特征峰 B 靠近在 Fermi 能级附近. 类似的情况也曾在 SrTiO_{3- δ} , SrTi_{1-x}Nb_xO₃ 和 Sr_{1-x}La_xTiO₃ 中观察到^[16-18]. 具有较高结合能的 A 峰显示局域化非相干特征, 而位于较低结合能处的 B 峰具有相干性特征, 为退局域态能级. 正是该退局域化杂质施主能级, 向未占居的导带提供了传导电子, 部分填充了导带中 Fermi 能级附近具有 Ti 3d 态特征电子轨道, 使得在 Fermi 能级之上的导带底附近会出现微弱的 XPS 特征峰, 如图 5 中的特征峰 C 所示. 它出现在 Fermi 能级之上

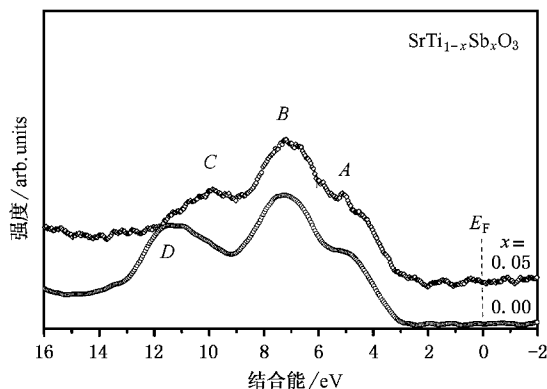


图 4 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜和未掺杂 ($x = 0$) SrTiO₃ 样品的 XPS 价带谱

的 0.8 eV 附近,与理论计算的导带底附近 Ti 3d 态密度分布特征基本相符^[14].

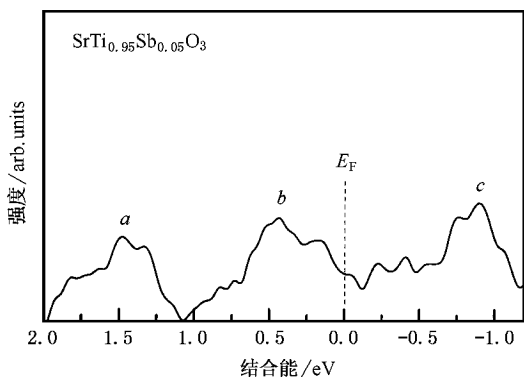


图5 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜禁带内的深杂质能级、浅杂质能级和 Fermi 能级之上导带底附近的 XPS 谱

实际上,当掺杂浓度达到一定数量时,杂质能级就会形成杂质能带.正如在图 5 中所见到的,特征峰 A 显示的能带宽度约为 0.5 eV,特征峰 B 的能带宽度约为 0.6 eV.显然,对我们的 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜样品,特征峰 B 所对应的杂质能带顶已经与导带底相连接,从而很容易经过热离化向导带提供自由载流子.可见,在母体 SrTiO₃ 的禁带中产生的退局域态杂质能带是薄膜导电性的主要起源.

假设 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜中掺杂的 Sb 原子完全取代 Ti 原子,并且每个 Sb 施主提供 1 个电子,那么,对掺杂 $x = 0.05$ 的薄膜,计算预期的自由载流

子浓度为 $n = 8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.从前面的 Hall 数据已知,测量得到的实际自由载流子浓度为 $n = 3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.这表明,在薄膜中大约有 40% 左右的 Sb 施主被激活,与 Nd 掺杂 SrTiO₃ 薄膜的情况类似^[11].从图 4 显而易见, SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜的禁带内杂质带的特征峰较微弱,表明这些能量位置上的态密度较低,这就必然导致小的光跃迁概率和弱的吸收强度.

4 结 论

我们用紫外脉冲激光淀积方法在 SrTiO₃ 衬底上制备了钙钛矿型氧化物 SrTi_{1-x}Sb_xO₃ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 薄膜,测量了它们的光学和电学性质.结果表明,在可见光波段薄膜的透过率大于 90%.当 Sb 掺杂 $x = 0.05$ 时,薄膜具有良好的导电性.用 XPS 和 SR-PES 技术,着重研究了 SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ 薄膜的芯态、价带和 Fermi 能级附近禁带内的电子结构. Sb 杂质在薄膜中呈现 +5 价,在母体 SrTiO₃ 的禁带中产生局域化杂质施主能级和退局域化杂质施主能级.室温下,在费米能级附近的退局域化施主能级上的电子向原来空的导带 Ti 3d 态提供了自由载流子,引起了薄膜的导电性.宽的禁带,小的跃迁概率和弱的吸收强度,导致薄膜也具有好的光学透明性.导电光学透明薄膜在光电子器件中有重要的应用价值.

[1] Zhao T, Chen Z H, Chen F, Shi W S, Lu H B and Yang G Z 1999 *Phys. Rev.* **B60** 1697

[2] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1324

[3] Waganer F T, Somorjai G A 1980 *Nature* **285** 559

[4] Waganer F T, Somorjai G A 1996 *J. Am. Chem. Soc. Jpn.* **65** 1529

[5] Gervais F and Servoin J L 1993 *Phys. Rev.* **B47** 8416

[6] Shimizu T and Okushi H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 7244

[7] Tokura Y, Taguchi Y, Okada Y, Fujishima Y, Arima T, Kumagai K and Iye Y 1993 *Phys. Rev. Lett.* **14** 2126

[8] Cui D F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1878 (in Chinese) 崔大复、陈凡、赵彤、陈正豪、周岳亮、吕惠宾、杨国桢、黄惠忠、张宏霞 2000 物理学报 **49** 1878]

[9] Guo X X, Chen Z H, Cui D F, Zhou Y L, Huang H Z, Zhang H X, Lui F Q, Ibrahim K and Qian H J 2000 *J. Crystal Growth* **219** 404

[10] Cui D F, Li C L, Ma K, Zhou Y L, Chen Z H, Ma J W and Lin L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 750

[11] Leitner A, Rogers C T, Price J C, Rudman D A and Herman D R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3065

[12] Morgan W E, Stec W J and Van Wazer J R 1973 *Inorg. Chem.* **12** 953

[13] Reihl B, Bednorz J G, Muller K A, Jugnet Y, Landgren G and Morar J F 1984 *Phys. Rev.* **B30** 803

[14] Shanthi N and Sarma D D 1998 *Phys. Rev.* **B57** 2153

[15] Pertosa P and Michel-Calendini F M 1978 *Phys. Rev.* **B17** 2011

[16] Sarma D D, Barman S R, Kajueter H and Kotliar G 1996 *Europhys. Letter.* **36** 307

[17] Higuchi T, Tsukamoto T, Kobayashi K, Ishiwata Y, Fujisawa M, Yokoya T, Yamaguchi S, Shin S 2000 *Phys. Rev.* **B61** 12860

[18] Fujimori A, Hase I, Nakanura M, Namatame H, Fujishima Y, Tokura Y, Abbate M, de Groot F M F, Czyzyk M T, Fuggle J C, Strelbel O, Lopez F, Domke M and Kaindl G 1992 *Phys. Rev.* **B46** 9841

X-ray photoelectron spectroscopy study of Sb-doped SrTiO₃ transparent conducting thin films^{*}

Cui Da-Fu[†] Wang Huan-Hua Dai Shou-Yu Zhou Yue-Liang Chen Zheng-Hao Yang Guo-Zhen

(*Laboratory of Optical Physics , Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

Liu Feng-Qin K. Ibrahim Qian Hai-Jie

(*Beijing Synchrotron Radiation Facility , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China*)

(Received 10 May 2001 ; revised manuscript received 25 June 2001)

ABSTRACT

Optically transparent Sb-doped SrTiO₃(SrTi_{1-x}Sb_xO₃) thin films with a transmittance higher than 90% in visible region have been grown on SrTiO₃(001) substrates by pulsed laser deposition method using an XeCl laser under oxygen partial pressure of 20 Pa. The thin film with Sb doping concentration of $x = 0.05$ shows metallic-like conductivity with a resistivity $\rho \sim 6.99 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature. XPS and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy (SR-PES) measurement from the SrTi_{0.95}Sb_{0.05}O₃ thin film reveals that the shallow and deep impurity donor levels within the band gap of the parent compound SrTiO₃ are induced by the Sb doping. The delocalized electrons within the shallow levels near the Fermi level can be excited to the conduction band as free carriers for electrical conduction by thermal ionization. The wide band gap , small transition probability and weak absorption due to the low density of states in the impurity levels result in the optical transparency of the film.

Keywords : photoelectron spectroscopy , transmittance , pulsed laser deposition

PACC : 7960 , 7865 , 8115I

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.59832050) , and by the State Key Development Program for Basic Research of China.

[†]E-mail : dlcui@aphy. iphy. ac. cn