

Co :BaTiO₃ 纳米复合薄膜的制备及其结构^{*}

张 超^{1,2)} 吴卫东^{1,2)†} 陈正豪³⁾ 周岳亮³⁾ 程新路²⁾ 杨向东²⁾
何英杰^{1,2)} 孙卫国²⁾ 唐永建¹⁾

¹⁾ 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

²⁾ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

³⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2004 年 2 月 23 日收到, 2004 年 6 月 2 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积技术(PLD)在 MgO(100) 基底上生长了嵌埋 Co 纳米晶的 BaTiO₃ 复合薄膜. 分别利用 x 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)以及拉曼光谱(Raman)对薄膜的微观结构、表面形貌进行了表征. 结果表明该薄膜为 c 轴取向的四方晶体结构, 薄膜表面均匀、致密、具有原子尺度的光滑性, 其均方根表面粗糙度(RMS)达到 0.15nm. Co 以纳米晶形式嵌埋 BaTiO₃ 基体中, 呈单分散性均匀分布, 其粒径随激光脉冲数的增加而增大. Co : BaTiO₃ 纳米复合薄膜拉曼峰的强度随钴纳米晶粒径的增加明显减弱, 但是峰的宽度逐渐增加.

关键词: Co :BaTiO₃, 纳米复合薄膜, 脉冲激光沉积

PACC: 81151, 7755

1. 引 言

近年来, 以铁电体为基体的纳米复合薄膜材料引起了研究者的兴趣, 在这些纳米复合薄膜材料中发现了一些新的有趣的现象. 如嵌埋在 Al₂O₃ 或 BaTiO₃ 中的贵金属(Ag, Au, Cu)纳米晶颗粒具有与表面等离子共振有关的选择吸收性^[1]和增强的三阶光学非线性^[2-4]等性质, 使这些材料可以很好地应用于集成起偏器或光学开关等静态和动态光学装置上. 具有三阶光学非线性效应的材料, 可广泛应用于许多光控领域, 如光计算, 光相关器和相位共轭器以及实时全息术等领域. 而含有磁性颗粒(Fe, Co, Ni)纳米晶的纳米复合材料具有磁化量子隧穿或巨磁电阻等磁学效应^[5,6]. 这些纳米晶复合薄膜是超高密度磁记录介质的很好的选择. 并可望应用于高频微型开关电源, 高密度记录磁头以及噪声滤波器等领域^[7,8]. 目前, 设计能够有效控制纳米晶大小、形状和分布的制备技术仍是当前研究的热点之一.

迄今为止, 已有很多方法可以用来制备含有磁性纳米晶颗粒的金属纳米复合薄膜, 诸如溶胶-凝

胶^[9]、磁控溅射^[10,11]、离子注入^[12]和脉冲激光沉积^[13-17]等. 同其他方法相比, 脉冲激光沉积技术(PLD)具有灵活换靶装置、能够很好地控制多元化合物的化学组分比、及操作简单等优点, 而且能够连续而分别独立地进行金属纳米颗粒和氧化物靶材的沉积, 这些优点使它成为制备特殊性质的纳米复合薄膜的最佳方法之一. 本文利用 PLD 制备了 Co : BaTiO₃ 纳米复合薄膜, 并对该材料的结构与性质进行了初步研究.

2. 实 验

2.1. 实验靶材的制备

选用直径为 40mm 的 Co(99.95%)半圆片和 BaTiO₃(99.9%)粉末为原料, BaTiO₃ 粉末用轧制的方法制成 $\phi 40\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的半圆片, 然后烧结 13h, 烧结温度为 1100°C.

2.2. 纳米复合薄膜的制备

用 PLD 制得了如图 1 所示的嵌埋单分散性钴

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10276037)和中国工程物理研究院激光聚变研究中心创新基金(批准号: 9112)资助的课题.

[†] E-mail: wuweidongding@163.com

纳米颗粒的 Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜.

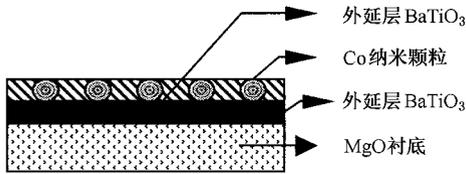


图1 Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的结构示意图

本实验采用波长为 248nm、脉冲宽度为 20ns 的 KrF 准分子脉冲激光器,单脉冲能量为 129mJ. 激光以 45°角交替聚焦在高纯钴和 BaTiO₃ 靶材上,其表面的激光能量密度约为 1.5J/cm²,这样的能量密度都超过了两种靶材的熔蚀极限. 沉积装置见文献 [18]. 首先,在基底 (MgO) 上外延 BaTiO₃ 薄膜,而后在背景气体 (本实验采用高纯度的氩气) 环境中以三维岛的形式生长 Co 纳米颗粒,最后外延生长 BaTiO₃ 薄膜将 Co 纳米颗粒覆盖. BaTiO₃ 薄膜厚度和钴纳米颗粒的多少通过改变打在每一靶材上的激光脉冲数来进行控制. 本实验中 BaTiO₃ 薄膜厚度为 30nm 左右,而钴靶上的脉冲数从 15 到 200 脉冲变化.

2.3. 样品测试

薄膜的晶体结构分析用 Philips 公司的 X'Pert Pro MPD 型粉末 x 射线衍射 (XRD) 仪 (用 CuK α 1 作为辐射源, $\lambda = 0.154060\text{nm}$) 进行,薄膜的表面形貌采用日本精工 SPA400 型原子力显微镜 (AFM) 进行测试,采用接触模式,行貌分析数据由该设备相应软件给出. 拉曼光谱分析在美国 Spex-1403 型激光拉曼光谱仪上进行,采用背散射配置,激发光为氩离子激光 514.5nm 线,全部测量在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 2 是在基底 MgO (100) 上沉积 Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的 XRD 图.

从图 2 可以看出,Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的 XRD 图谱出现了两个明显的钙钛矿结构 BaTiO₃ 的 (001) 和 (002) 衍射峰,而没有出现 BaTiO₃ 薄膜其他晶向的峰,由此可以看出薄膜具有很好的单向性和高度 c 轴取向性,其 c 轴垂直于基底表面方向.

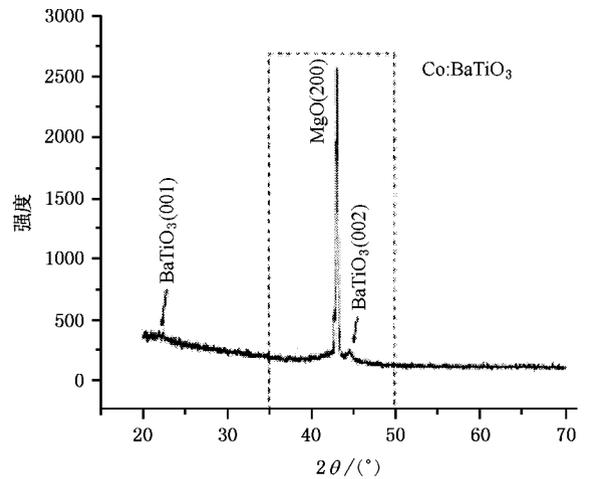


图2 Co:BaTiO₃ 薄膜的 XRD 谱图

图 3 是图 2 方框中局域放大后的 XRD 经过 PEAKFIT 分峰软件处理之后得到的 2θ 在 35°—50° 之间的 Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的 XRD 谱图. 由图 3 可知,在 2θ 角为 42.43° 出现了六角密堆积结构的 Co 的 (100) 峰,而没有其他结构的 Co 峰出现. 在 2θ 角为 44.55° 出现了钙钛矿结构的 BaTiO₃ 薄膜的 (002) 峰,由此可以看出钴纳米晶具有很好的取向性,而且是嵌埋在 BaTiO₃ 薄膜之中,具有良好的结晶性.

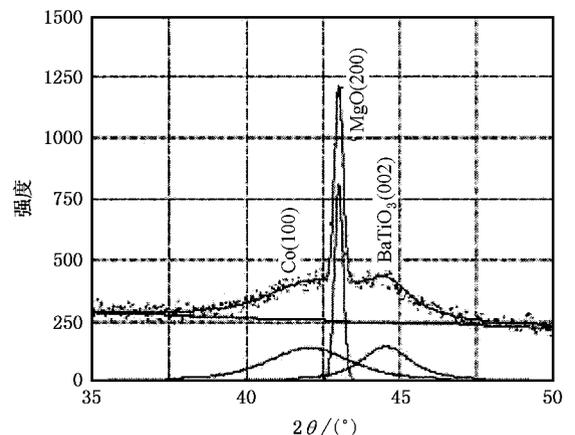


图3 2θ 在 35°—50° 之间的 Co:BaTiO₃ 薄膜的 XRD 谱图

3.2. Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的表面形貌分析

图 4 是 Co:BaTiO₃ 纳米复合薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图. 由图可以得到外延层表面在 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 范围内的均方根粗糙度小于 1nm,说明外延层具有原子级的光滑表面,纯的 BaTiO₃ 薄膜则达到了

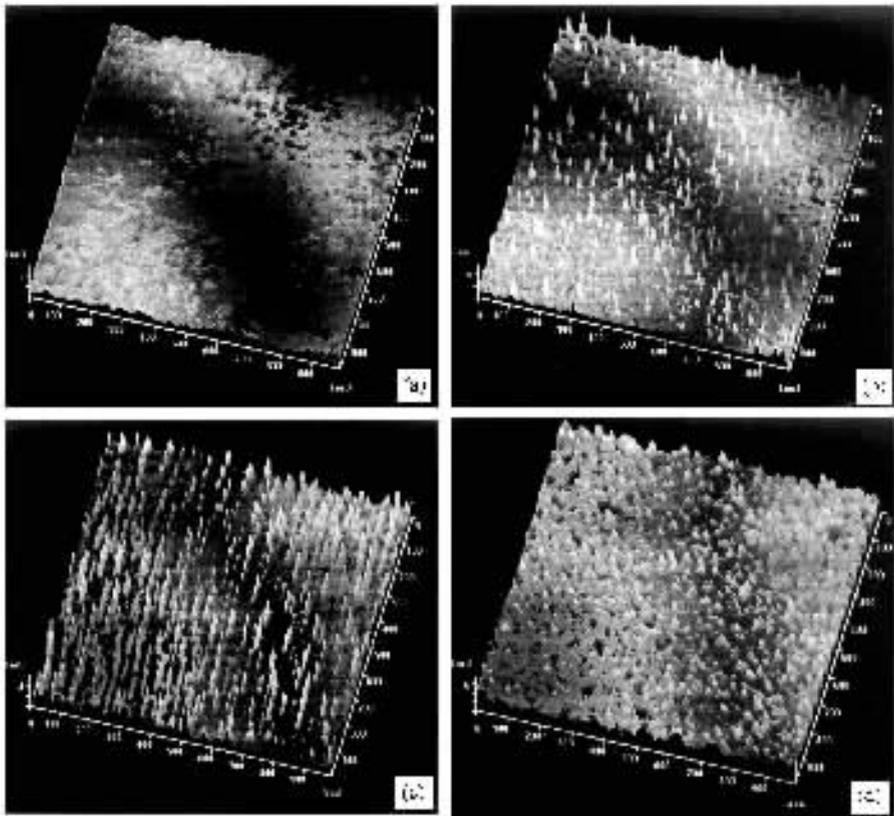


图 4 不同钴沉积脉冲下的 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的表面形貌 (a) 0 (b) 15 (c) 50 (d) 200

0.1113nm 的表面粗糙度.

从表 1 可知随着沉积钴脉冲数的增加薄膜的表面粗糙度逐渐增加,这说明随着沉积钴脉冲数的增加,钴纳米颗粒的大小在逐渐增大,而从原子级的光滑表面来看,钴纳米颗粒是嵌埋在 BaTiO_3 薄膜之中,并且呈单分散性分布.

表 1 在不同沉积钴脉冲下 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 薄膜的表面粗糙度和颗粒的平均粒径

脉冲数/个	表面粗糙度/nm	粒径/nm
0	0.1113	—
15	0.4321	14.15
50	0.8991	22.38
200	0.9317	28.78

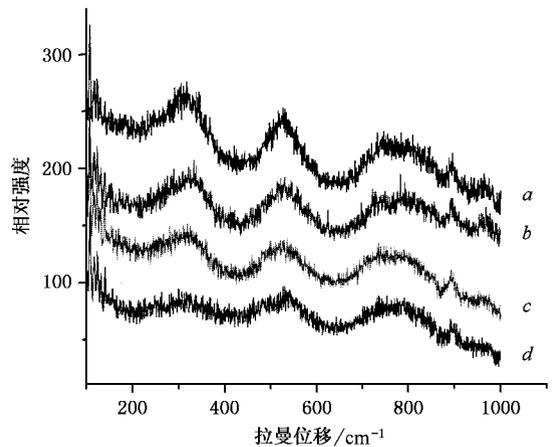


图 5 不同沉积钴脉冲条件下 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 纳米复合薄膜的拉曼光谱 (a) 15 (b) 50 (c) 100 (d) 200

3.3. $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 纳米复合薄膜的拉曼光谱分析

图 5 为不同沉积钴脉冲条件下 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 纳米复合薄膜的拉曼光谱.从图 5 可以看出随着嵌埋钴纳米颗粒含量的增加,拉曼峰的强度明显减弱,且峰的宽度增加.

根据透射电镜(TEM)和 AFM 的观察结果,可知钴颗粒已完全嵌埋在 BaTiO_3 薄膜之中,而且随着沉积钴脉冲数的增加钴纳米颗粒逐渐增大.因而,谱峰的加宽和强度的减弱似与钴纳米颗粒的尺寸有关,仅决定于嵌埋于其中的钴纳米颗粒的大小.随着纳米钴颗粒的增大,使得 BaTiO_3 载体薄膜的无序

度增加,从而导致动量守恒选择定则的破坏,一些原来非活性的振动模变为活性的振动模.对于理想晶体,由于动量守恒选择定则的限制,只有位于布里渊区中心的声子对散射有贡献;但对存在着某种程度无序的固体材料,动量守恒选择定则弛豫,位于非布里渊区中心的声子也对散射产生贡献,也会引起谱峰的加宽和强度的减弱.

4. 结 论

1. 用 PLD 在 MgO(100)基底上制备了高度取向

的嵌入 Co 颗粒的 BaTiO₃ 薄膜.测试结果表明, BaTiO₃ 薄膜是沿 *c* 轴高度取向的,钴纳米颗粒呈单分散性嵌入在 BaTiO₃ 薄膜之中且分布十分均匀;薄膜表面达到原子级光滑,无裂纹,致密性好.

2. 随着嵌入钴纳米颗粒尺寸的增大,Co :BaTiO₃ 纳米复合薄膜的拉曼光谱拉曼峰的强度明显减弱,且峰的宽度增加.

郑凤成、张继成等参加了实验工作,在此深表感谢.

- [1] Vollmer M and Kreibig U 1995 *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science vol 25 (Springer, Heidelberg)
- [2] Hache F, Ricard D, Flytzanis C and Kreibig U 1988 *Appl. Phys. A :Solids Surf.* **47** 347
- [3] Wang W T *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1324
- [4] Yang G *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 924
- [5] Chudnovski E M and Gunther Quantum L 1998 *Phys. Rev. Lett.* **60** 661
- [6] Xiao J Q, Samuel Jiang J and Chien C L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3749
- [7] Sun S and Murray C B 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4325
- [8] Sun S *et al* 2000 *Science* **287** 1989
- [9] Clayton W *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1457

- [10] Babonneau D *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3432
- [11] Babonneau D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2892
- [12] Magruder III R H *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 708
- [13] Serna R *et al* 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138** 1
- [14] Afonso C N *et al* 1999 *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.* **69** 201
- [15] De la Cruz W and Cota Araiza L 2000 *Phys. Status Solidi B* **220** 569
- [16] Wang W T *et al* 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1342
- [17] Wang W T *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1983
- [18] Wu W D *et al* 2002 *High Power Laser and Particle Beams* **14** 873 (in Chinese)[吴卫东 等 2002 强激光与粒子束 **14** 873]

Fabrication and structure studies of Co :BaTiO₃ nano composite thin films *

Zhang Chao^{1,2)} Wu Wei-Dong^{1,2)†} Chen Zheng-Hao³⁾ Zhou Yue-Liang³⁾ Cheng Xin-Lu²⁾
Yang Xiang-Dong²⁾ He Ying-Jie^{1,2)} Sun Wei-Guo²⁾ Tang Yong-Jian¹⁾

¹⁾(The Center of Laser Fusion Research China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

²⁾(Institute of Atom and Molecule , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)

³⁾(Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 ,China)

(Received 23 February 2004 ; revised manuscript received 2 June 2004)

Abstract

Co :BaTiO₃ nano-composite thin films on single-crystal magnesia(100) were successfully fabricated by pulsed laser deposition. The morphology and microstructure of the thin films were investigated via atomic force microscope , x-ray diffractometer and Raman spectroscopy. The results show that the thin films consisted of a highly *c*-axis oriented tetragonal phase. The surfaces of the thin films were uniform , compact and of atomic smoothness (RMS = 0.15nm). The co particles , of monodisperse distribution , were found to be well dispersed in the matrix Co :BaTiO₃ . With increasing Co grain size , the intensities of Raman peaks were weakened and their width broadened.

Keywords : Co :BaTiO₃ , composite thin films , pulsed laser deposition

PACC : 81151 , 7755

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.10276037) and by Innovational Foundation of The Centre of Laser Fusion Research China Academy of Engineering Physics(Grant No.9112).

†E-mail : wuweidongding@163.com