

SrTiO₃ 薄膜生长初期 Sr, Ti, O 原子分子 反应机理的理论研究*

王佩怡¹⁾²⁾ 杨 春^{1)3)†} 李来才²⁾ 李言荣³⁾

1) 四川师范大学计算机软件实验室, 成都 610068)

2) 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

3) 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2007 年 5 月 13 日收到, 2007 年 9 月 12 日收到修改稿)

在激光分子束外延(LMBE)生长 SrTiO₃(STO)薄膜过程中, 激光闪蒸出的 Sr, Ti, O 原子的微观反应过程及粒子形态是 STO 薄膜生长初期形成的关键. 采用密度泛函理论中的广义梯度近似(DFT/GGA)方法, 在 PW91/DNP 水平上研究了 Sr, Ti, O 原子在真空中的优先反应过程和形态, 计算研究了 SrO, TiO₂ 和 STO 分子形成的反应机理, 获得了相应的中间体和过渡态及反应活化能, 并运用前线轨道理论分析了 STO 分子的形成机理. 对比计算了 STO 分子可能的几何构型, 得到了比较稳定的构型, 其几何特征与 STO 单胞部分相似. 计算研究表明 SrO, TiO₂, STO 分子是 LMBE 外延生长 STO 薄膜初期的主要粒子形态.

关键词: SrTiO₃ 薄膜, 反应机理, 活化能

PACC: 6150C, 6185, 3490, 3120A

1. 引 言

SrTiO₃(STO)是钙钛矿多功能材料的典型代表, 具有超导性、气敏性、热敏性、光敏性及高介电常数、低介电损耗等特点^[1,2], 因而 STO 薄膜是目前世界范围内备受关注的铁电材料. 它具有优良的铁电、压电、热释电、光电及非线性光学等特性, 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. 因此, 制备出结构性能优良的 STO 外延薄膜, 已成为当前材料科学研究的热点之一.

当前制备 STO 薄膜的方法主要有分子束外延(MBE)、激光脉冲沉积(PLD)、磁控溅射、微波等离子辅助溅射、溶胶凝胶(sol-gel)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)等等. 激光分子束外延(LMBE)方法集中了传统的 MBE 和 PLD 方法的主要优点, 在超高真空条件下利用多元化合物靶材制备与靶成分相同的高熔点多元氧化物薄膜, 并能在原子尺度上控制膜层的厚度, 同时还可以原位观测薄膜生长的过程, 是研究薄膜生长机理的最佳方法. 李言荣、李金

隆等^[3-5]采用 LMBE 研制 BaTiO₃(BTO), STO 薄膜时, 运用原位反射高能电子衍射、原子力显微镜发现了(Ba, Sr)TiO₃ 薄膜外延生长初期的模式为单胞迁移(unit-cell migration)模式, 实验测得基片表面 BTO, STO 单胞迁移活化能为(0.29 ± 0.01) eV. 目前仍然无法通过实验分析仪器直接获得薄膜生长过程中粒子轨迹、界面原子结构、吸附能、界面扩散等精确的物理化学信息, BTO, STO 单胞形成的过程与机理也不清楚, 需要运用可靠的理论计算来研究其生长机理. 当前, 运用可靠的理论计算已成为研究薄膜生长机理的一种有力手段和途径^[6-10].

文献[3]在采用 LMBE 方法制备 STO 薄膜时, 激光脉冲能量达到 50 mJ, 激光的能量远远大于基片物质的结合能, 完全破坏了原靶材的结构, 因此瞬间闪蒸出的粒子形态以原子和原子团簇为主. 文献[3]还发现, 基片表面上的生长方式为 STO 单胞的迁移生长. 那么, 从靶材离解出的 Sr, Ti, O 等微观粒子是怎么形成单胞的呢? 对此, 我们提出两种猜测, 一是 Sr, Ti, O 等微观粒子在真空中碰撞形成中间体(SrO, SrO₂, TiO, TiO₂, O₂), 然后再形成单胞; 二是 Sr, Ti, O

* 国防预研基金(批准号 51310Z03 61363)和四川省青年科技基金(批准号 07ZQ026-021)资助的课题.

† E-mail: chunyang_2000@263.net

微观粒子直接沉积在表面,在基片表面迁移形成具有钙钛矿结构的单胞,然后进行单胞迁移式的层状生长.这两种推测,需要可靠的理论研究加以证实.本文主要针对 STO 靶材被蒸发出的 Sr, Ti, O 原子的情况,计算这些原子在沉积过程中可能发生的化合反应,研究 STO 单胞迁移生长的前期过程.这对研究具有钙钛矿结构的复杂氧化物铁电薄膜生长初期的成核机制,探索铁电薄膜生长规律具有重要意义.

2. 物理模型与计算方法

2.1. 计算的物理模型

为了计算研究 Sr, Ti, O 微观粒子在形成单胞之前的可能形态(Sr, Ti 为金属,容易与活性较高的 O 原子发生氧化反应),我们构建了三种反应模型.

2.1.1. 模型 I : Sr, O 反应模型

模型 I 分为模型 I A 和模型 I B,如图 1 所示.模型 I A 中的 Sr 原子与 O 原子在密度非平衡态的沉积气氛中,碰撞形成 SrO.模型 I B 是在真空中存在一定的 O₂,并且闪蒸出的 O 原子碰撞形成 O₂,则 Sr 原子和 O₂ 形成 SrO.在模型 I A 和模型 I B 中, Sr 原子与 O 原子的初始距离均为 0.3000 nm.

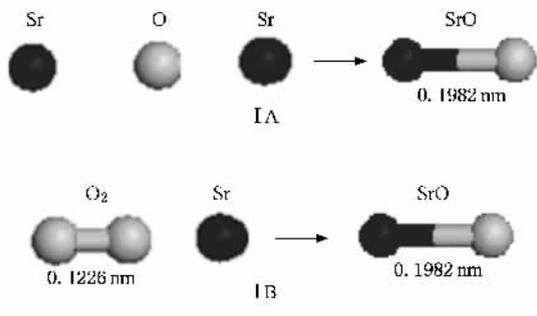


图 1 Sr, O 反应模型

2.1.2. 模型 II : Ti, O 反应模型

模型 II 分为模型 2A 和模型 II B,如图 2 所示.模型 II A 中的 Ti 原子与 O 原子碰撞形成 TiO₂.模型 II B 中的 Ti 原子和 O₂ 形成 TiO₂.在模型 II A 和 II B 中, Ti 原子与 O 原子的初始距离均为 0.3000 nm.

2.1.3. 模型 III : Sr, O, Ti 反应模型

在真空中闪蒸出的 Sr, O, Ti 原子在高密度的氛围中形成了 SrO 和 TiO₂ 分子,这两种分子碰撞形成 STO 分子.

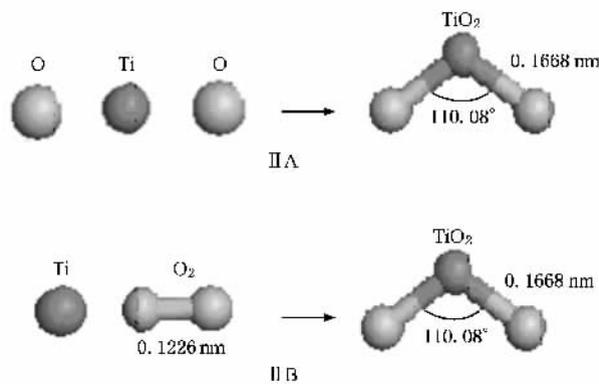


图 2 Ti, O 反应模型

2.2. 计算方法

本文采用 Materials Studio 4.0 软件中的 DMol³ 程序包进行计算. DMol³ 以密度泛函理论(DFT)为基础^[11,12],它具有有以下优点^[13]:(1) DMol³ 以原子中心网格的数值函数作为其原子基,原子的基函数通过求解相应原子的 DFT 方程得到.这种基组具有精度高的优点,使体系得到精确的描述.(2) DMol³ 的算法允许对数值积分过程进行高效的并行处理.(3) DMol³ 程序,在求解 Poisson 方程时,以电子密度的多极表示来估算库仑势,从而将库仑势计算这一本来非常耗时的步骤用中心势能快速估算代替之,这一操作使计算所用的时间与体系的大小成线性正比.本文选用大基组和高精度的收敛条件对该体系的各结构进行了优化.计算过程中采用广义梯度近似(GGA)中的 PW91 函数^[14,15].计算中价电子波函数用双数值基加极化(DNP)函数展开基组,它类似于高斯函数中的 6-311++G** 基组,但计算精度更高.自洽收敛精度优于 1×10^{-6} a.u.,梯度和位移的收敛精度优于 10^{-4} a.u./nm 和 5×10^{-4} nm,能量的收敛精度优于 1×10^{-5} a.u.在 DMol³ 程序中,原子序数小于 21 的原子的全部电子参与计算,则 O 原子采用全电子基组,而大于 21 的 Sr, Ti 则只有价电子参与计算,内层电子用有效势(effective core potential)代替^[16].

为了得到可靠的过渡态结构,使用 DMol³ 中最精确的过渡态搜索方法,即完全线性同步变换(complete linear synchronous transit)与完全二次同步转换(complete quadratic synchronous transit)方法^[17].其他参数设置与上述一致.我们对过渡态进行了能量和振动频率分析,其能量比反应物和中间体高,且

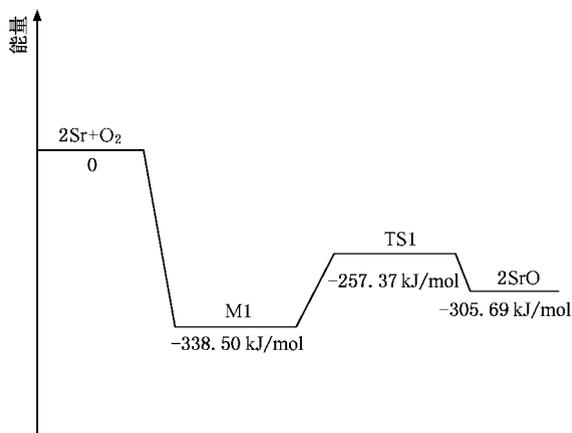
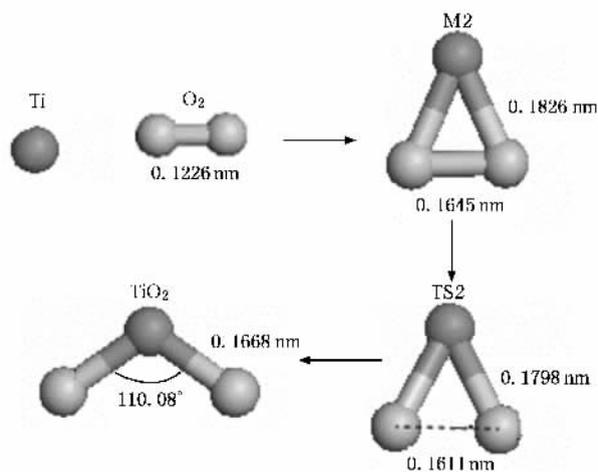
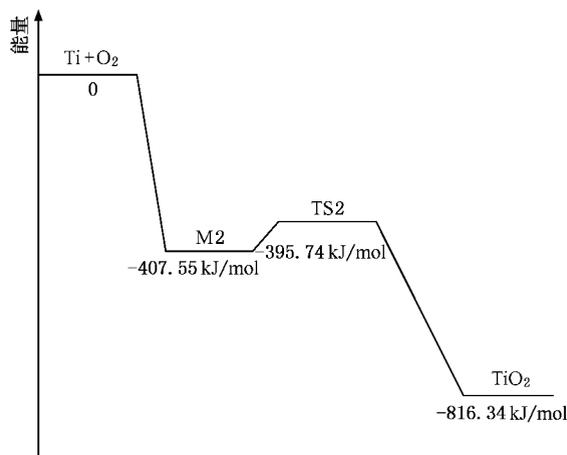


图4 SrO分子形成的反应能级图

图5 TiO₂分子的形成过程

易断裂,与 Ti 原子形成 TiO₂ 分子.我们优化得到了在断裂过程中形成的过渡态 TS2,如图 5 所示.振动频率发现过渡态 TS2 是对应于 M2 和 TiO₂ 分子的过渡态,振动虚频为 926.0 cm^{-1} ,对应 O—O 键的伸缩振动模式.在 TS2 中 O—O 键增长为 0.1611 nm ,说明已经部分断裂,而 Ti—O 键缩短为 0.1798 nm ,则 O—O 键的断裂导致了 Ti—O 键的增强.同时,在 M2,TS2,TiO₂ 分子中 O—Ti—O 键角分别为 47.3° , 53.3° , 110.1° ,键角逐渐增大.TiO₂ 分子的 Ti—O 键键长为 0.1668 nm ,比在 TS2 中缩短了 0.0130 nm ,说明 Ti—O 键在 TiO₂ 分子中已经完全形成.从键长和键角的变化趋势都可以看出,反应是向生成物 TiO₂ 分子方向进行的.通过计算得到 TS2 的能量为 $-548255.60 \text{ kJ/mol}$,则在 M2 形成 TS2 的过程中,反应所需活化能为 11.81 kJ/mol .形成过程如图 5 所示,其反应能级如图 6 所示.

图6 TiO₂分子形成的反应能级图

我们通过计算得到 SrO, TiO₂ 分子的反应活化能分别为 81.13 , 11.81 kJ/mol .TiO₂ 分子形成所需的活化能比 SrO 分子形成反应活化能小 69.32 kJ/mol .因此在 Sr, Ti, O 共存的气氛中, TiO₂ 分子较 SrO 分子优先形成.根据薄膜成核生长理论, STO 薄膜生长的初期可能以 TiO₂ 为中心成核生长,从而促使钙钛矿结构的单胞形成.

3.3. STO 分子的几何构型

当 SrO, TiO₂ 分子在真空中形成后,从化学配比看,进一步可能会形成 STO 分子.因此 SrO, TiO₂, STO 分子都有可能是形成 STO 单胞的前驱体.

为了确定 STO 分子的几何构型,我们构建 7 种

不同的 STO 分子结构,如图 7 所示.我们对这 7 种构型进行优化,结果发现 A 构型、B 构型、C 构型优化后得到与 F 构型相似的构型,而 D 构型、E 构型优化后得到与 G 构型相似的构型,说明 F 构型和 G 构型这两种构型比较稳定. F 构型和 G 构型优化后的能量分别为 -827187.67 和 $-827190.82 \text{ kJ/mol}$.我们建立了一个 2×2 的 STO 超晶胞结构,几何优化后得到的能量为 $-3311548.93 \text{ kJ/mol}$,而一个 2×2 的 STO 超晶胞结构包含有 4 个 STO 分子,则平均 STO 分子的能量为 $-827887.23 \text{ kJ/mol}$,较分子模型 F 和分子模型 G 的 STO 能量分别小 699.56 和 -696.41 kJ/mol .这表明真空中形成的 STO 分子在形成 STO 单胞时将进一步降低能量,所放出的能量就是 STO 晶化能.另外,对比观察 STO 晶体的原子结构发现,最稳定的 G 构型与 STO 单胞中的 $1/4$ 相似.在

G 构型中 O—Ti—O 键角为 95.3° , 与 STO 单胞中的 O—Ti—O 键角 90.0° 很接近. 此外, 在 G 构中 Ti—O 键长为 0.2628 nm , 与在 STO 单胞中的 Ti—O 键长

0.2005 nm 也比较接近. 这充分说明 SrO, TiO₂ 分子主要形成 G 构型的 STO 分子. 下面我们将讨论 SrO, TiO₂ 分子形成 G 构型的 STO 分子的机理.

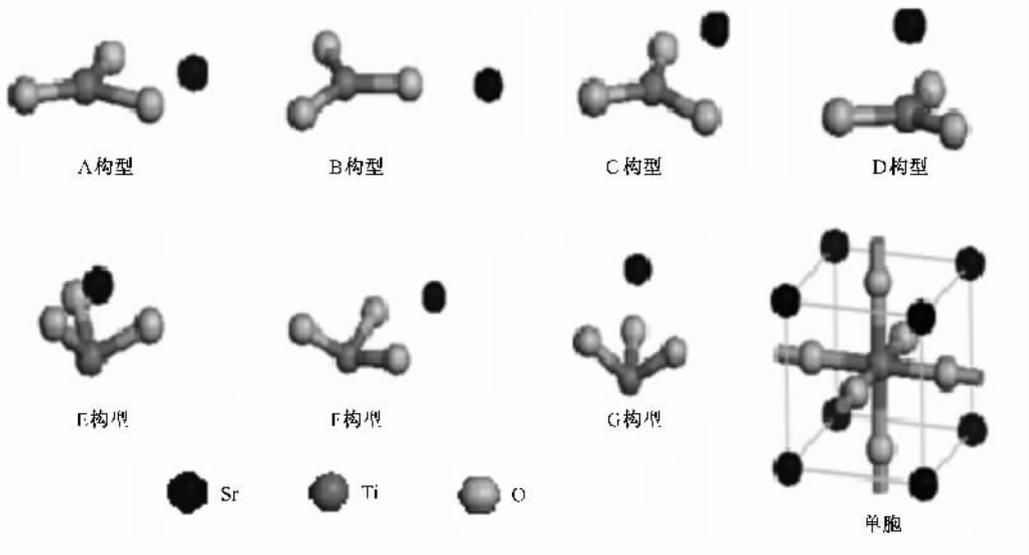


图 7 STO 分子的构型

3.4. STO 分子的形成机理

SrO, TiO₂ 两种分子可以直接复合形成 F 构型的 STO 分子, 即 SrO 的 O 原子进攻 TiO₂ 的 Ti 原子, 这个过程不需要一个反应势垒就可以完成. 其稳定化能为 523.00 kJ/mol . 在 F 构型中, 由于 3 个 O 原子孤对电子的吸引作用, Sr 原子会向 3 个 O 原子的中间靠拢, 并且 O—Ti—O 键角会减小, 转化为 G 构型. STO 分子的形成过程如图 8 所示. 为了证实这个过程, 我们优化得到了过渡态 TS3, 发现过渡态 TS3 是对应于 F 构型与 G 构型的过渡态, 振动虚频为 86.0 cm^{-1} . 在 F 构型中, O(1) 原子与 Sr 原子的距离为 0.4114 nm , 在 TS3 中 O(1) 原子与 Sr 原子的距离为 0.3168 nm , 而在 G 构型中 O(1) 原子与 Sr 原子的距离为 0.2352 nm . 同时在 F 构型中 O(2)—Ti—O(3) 键角为 93.6° , O(1)—Ti—O(3) 键角与 O(1)—Ti—O(2) 键角都为 113.3° , 在 TS3 中 O(2)—Ti—O(3) 键角为 93.8° , O(1)—Ti—O(3) 键角与 O(1)—Ti—O(2) 键角都为 102.4° , 而在 G 构型中 O(2)—Ti—O(3) 键角、O(1)—Ti—O(3) 键角、O(1)—Ti—O(2) 键角都为 95.3° . 从键长和键角的变化趋势可证实反应向着生成物方向进行. 通过优化计算得到 TS3 的能量为 $-827175.59 \text{ kJ/mol}$, 则在 F 构型形成 TS3 的过程中, 反应所需活化能为 12.07 kJ/mol , 说明反应很容易进

行, 其反应能级如图 9 所示.

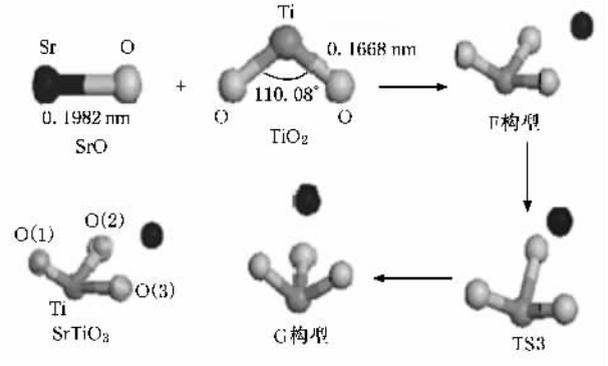


图 8 STO 分子的形成过程

量子化学的前线轨道理论认为^[19], 分子参与反应, 分子轨道要发生变化, 优先起作用的是前线分子轨道, 即最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO). E_{HOMO} 为 HOMO 的能量, 它是分子给出电子能力的量度. E_{HOMO} 越低, 则该轨道中的电子越稳定, 分子给电子能力越小; 反之, 若分子的 E_{HOMO} 越高, 则该分子越易提供电子参与反应. E_{LUMO} 是 LUMO 的能量, E_{LUMO} 越低, 该分子接受电子能力越强. 通过计算得到 SrO 和 TiO₂ 分子的 HOMO 与 LUMO, 分别如图 10(a)(b)(c)(d) 所示. 相应的轨道能量如表 1 所列. 从表 1 可以看到, SrO 分子的 E_{HOMO} 高于 TiO₂ 分子的 E_{HOMO} , 说明 SrO 分子给电子

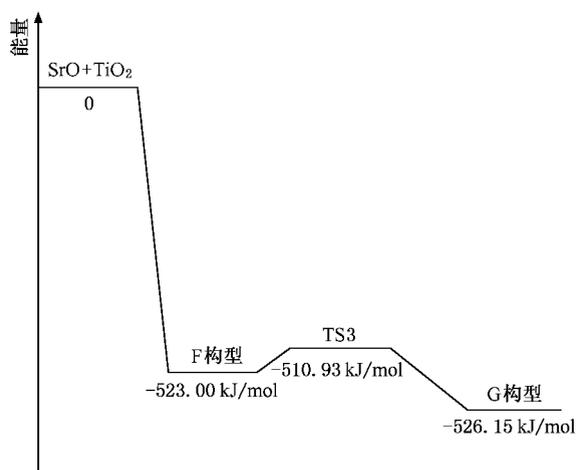
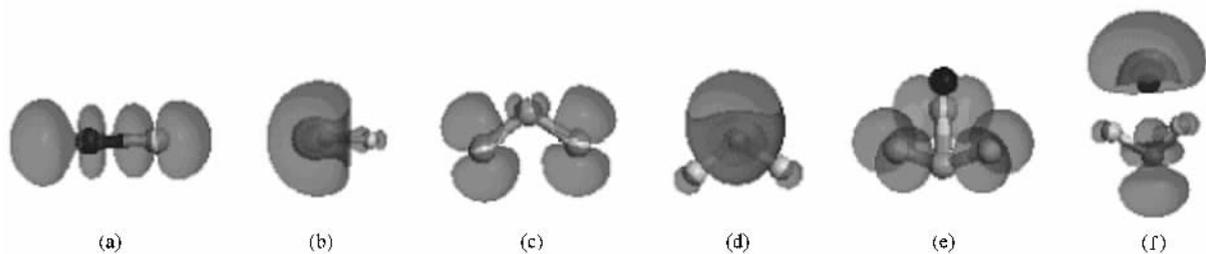


图9 STO分子形成的反应能级图

能力比 TiO₂ 分子强. 同时 TiO₂ 分子的 E_{LUMO} 低于 SrO 分子的 E_{LUMO} , 说明 TiO₂ 分子接受电子能力比 SrO 分子接受电子能力强. 所以 SrO 分子的 HOMO 将与 TiO₂ 分子的 LUMO 进行反应. SrO 分子 HOMO 的成分主要来自 O 原子 2p 轨道的孤对电子, TiO₂ 分子 LUMO 的成分主要来自 Ti 原子的 3d 轨道, 说明 SrO 分子中的 O 原子将与 TiO₂ 分子中的 Ti 原子作用.

图10 SrO, TiO₂, STO 分子的 HOMO 和 LUMO 示意图 (a) SrO 分子的 HOMO (b) SrO 分子的 LUMO (c) TiO₂ 分子的 HOMO (d) TiO₂ 分子的 LUMO (e) STO 分子的 HOMO (f) STO 分子的 LUMO

4. 结 论

本文用 DFT 方法计算了 Sr, Ti, O 三种原子形成 SrO, TiO₂ 分子以及 SrO, TiO₂ 分子形成 STO 分子的微观反应机理. 在这些微观反应中, 反应活化能分别为

这与我们计算所得的 SrO 分子中的 O 原子与 TiO₂ 分子中的 Ti 原子结合的结果一致.

此外, 我们还计算了 STO 分子的 HOMO 和 LUMO 结果如图 10(e)(f) 所示. 从图 10(e)(f) 可以看出 STO 分子的 HOMO 集中在 O 原子的周围, 主要来自 O 原子的 2p 轨道的孤对电子, LUMO 主要集中在 Sr, Ti 的周围, 主要来自 Sr 的 5s 轨道、Ti 的 3d 轨道. 对比 SrO 与 TiO₂ 分子的前线轨道示意图, 经进一步分析可知, SrO 分子 LUMO 是 σ^* 轨道, 主要成分来自 Sr 的 5s 轨道, 轨道能量很高, 无法从 TiO₂ 分子的 HOMO 接受电子, 所以在 STO 分子中的 LUMO 成分仍来自 Sr 的 5s 轨道. TiO₂ 分子 LUMO 主要成分来自 Ti 的 3d 轨道, 虽然 SrO 分子 HOMO 提供电子给 TiO₂ 分子的 LUMO, 但是并未完全充满 TiO₂ 分子的 LUMO, 因此 STO 的 LUMO 成分仍然有 Ti 的 3d 轨道.

表1 SrO, TiO₂ 分子的 HOMO 能量 E_{HOMO} 和 LUMO 能量 E_{LUMO}

	$E_{HOMO}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{LUMO}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
SrO	-299.32	-192.04
TiO ₂	-558.31	-352.97

81.13, 11.81 和 12.07 kJ/mol, 反应的活化能都不高, 说明这些反应容易进行, 也就是容易形成 TiO₂, SrO 和 STO 分子. 同时, 前线轨道的计算表明, SrO 分子中的 HOMO 轨道 (主要是 O 的 2p 轨道) 容易与 TiO₂ 分子中的 LUMO (主要是 Ti 的 3d 轨道) 结合, 进一步形成 STO 单胞的前驱体 STO 分子.

- [3] Li Y R , Li J L , Zhu J , Zhang Y , Zeng H Z , Wei X H , Tang J L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 152901
- [4] Li Y R , Li J L , Zhang Y , Wei X H , Deng X W , Liu X Z 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1640
- [5] Li J L , Zhang Y , Deng X W , Liu X Z , Tao B W , Li Y R 2004 *J. Vac. Sci. Technol.* **24** 63 (in Chinese) [李金隆、张 鹰、邓新武、刘兴钊、陶伯万、李言荣 2004 真空科学与技术学报 **24** 63]
- [6] Yang C , Yu Y , Li L C 2006 *Chin. J. Chem. Phys.* **19** 137
- [7] Yang C , Li Y R , Li J S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045413
- [8] Yang C , Li Y R , Xue W D , Tao B W , Liu X Z , Zhang Y , Huang W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268 (in Chinese) [杨 春、李言荣、薛卫东、陶伯万、刘兴钊、张 鹰、黄 玮 2003 物理学报 **52** 2268]
- [9] Yang C , Li Y R , Yan Q L , Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2364 (in Chinese) [杨 春、李言荣、颜其礼、刘永华 2005 物理学报 **54** 2364]
- [10] Yang C , Yu Y , Li Y R , Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5907 (in Chinese) [杨 春、余 毅、李言荣、刘永华 2005 物理学报 **54** 5907]
- [11] Lin M H 2004 *Computational Methods and Applications of Quantum Chemistry* (Beijing : Science Press) pp116—153 (in Chinese) [林梦海 2004 量子化学计算方法与应用 (北京 : 科学出版社) 第 116—153 页]
- [12] Mo Y , Li Y M 2001 *Chem. J. Chin. Univ.* **22** 81 (in Chinese) [莫 依、黎乐民 2001 高等学校化学学报 **22** 81]
- [13] Delley B 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 7245
- [14] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [15] Xue W D , Li Y R , Yang C 2005 *Chin. J. Chem. Phys.* **18** 179 (in Chinese) [薛卫东、李言荣、杨 春 2005 化学物理学报 **18** 179]
- [16] Hay P J , Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [17] Halgren T A , Lipscomb W N 1977 *Chem. Phys. Lett.* **49** 225
- [18] Yao Y B , Xie T , Gao Y M 1985 *Handbook of Physics and Chemistry* (Shanghai : Shanghai Science and Technology Press) p140 (in Chinese) [姚允斌、解 涛、高英敏 1985 物理化学手册 (上海 : 上海科学技术出版社) 第 140 页]
- [19] Zhou G D , Duan L Y 2001 *Foundation of Structural Chemistry* (Beijing : Peking University Press) p252 (in Chinese) [周公度、段连运 2001 结构化学基础 (北京 : 北京大学出版社) 第 252 页]

Theoretical study on the reaction mechanism of Sr ,Ti ,O reactions in early growth of SrTiO₃ thin films^{*}

Wang Pei-Yi^{1,2)} Yang Chun^{1,3)†} Li Lai-Cai²⁾ Li Yan-Rong³⁾

1) *Laboratory of Computer Software Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China)*

2) *College of Chemistry and Material Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China)*

3) *State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)*

(Received 13 May 2007 ; revised manuscript received 12 September 2007)

Abstract

It is very important to learn the microscopic reaction and particle states of Sr ,Ti ,O atoms which are evaporated by laser molecular beam epitaxy in the early growth of SrTiO₃ thin films. The preferential reaction processes of Sr ,Ti ,O atoms were investigated by generalized gradient approximation of density functional theory at the PW91/DNP level. The reaction mechanisms of SrO ,TiO₂ and SrTiO₃ molecules were calculated and analyzed by highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital theory , and several possible configurations of SrTiO₃ molecules were calculated. We obtained stable configurations of SrTiO₃ molecule , of which the geometric eigenvalue is similar with the SrTiO₃ unit cell. These results indicate that the SrO ,TiO₂ and SrTiO₃ molecules are the primary particle states in the early growth of SrTiO₃ thin film.

Keywords : SrTiO₃ thin films , reaction mechanism , activation energy

PACC : 6150C , 6185 , 3490 , 3120A

^{*} Project supported by the Advanced Research Foundation for National Defence of China (Grant Nos. 51310Z03 , 61363) and the Science and Technology Foundation for Young Scientists of Sichuan Province , China (Grant No. 07ZQ026-021) .

[†] E-mail : chunyang_2000@263.net