

高择优取向硅基含钾铌酸锶钡(K:SBN) 薄膜的制备与性能*

曹晓燕 叶辉 邓年辉 郭冰 顾培夫

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2003 年 8 月 22 日收到 2003 年 11 月 3 日收到修改稿)

采用 NbCl_5 作为先驱物,利用溶胶-凝胶法在 $\text{Si}(100)$ 衬底上成功获得高度择优取向的铁电铌酸锶钡(SBN)薄膜.与用 $\text{NH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 作为先驱物的 SBN 薄膜相比, NbCl_5 配制的薄膜先驱溶液中含有一定数量的 K 离子.K 离子的含量对 SBN 薄膜取向的影响存在一个最优值.二次离子质谱测试发现,K 离子对 SBN 晶胞的溶入和对 Si 衬底的渗透能够同时使 SBN 晶胞和 Si 晶胞产生微小扭曲,从而起到调整薄膜与衬底的匹配关系,并最终促使 SBN 薄膜 c 轴高度择优取向的生长.测试了薄膜的光学特性.

关键词:铌酸锶钡,溶胶-凝胶方法,择优取向

PACC:7780,8270G,6855

1. 引言

近年来,铁电晶体由于具有优良的压电、存贮、光折变、热释电以及电光效应而越来越受到人们的关注.由于集成光电子学的迅猛发展,以及薄膜制备工艺的进展,导致越来越多的研究者将工作重点放在了铁电薄膜以及相应的光电子器件方面^[1-3].在众多材料中,铌酸锶钡($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $0.2 < x < 0.8$,简称 SBN100 x)表现出非常优越的性能,如 SBN75 的热释电系数可达 $31.0 \times 10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$,电光系数为 $r_c = 1380 \times 10^{-12} \text{m}/\text{V}$ ^[4],并且具有非常高的压电系数和光折变系数,可广泛地应用于铁电动态随机存储器 DRAM、热释电红外探测器、铁电光波导电光调制器等方面^[5,6].

目前,人们通常选用 $\text{Si}(100)$, $\text{MgO}(100)$ 单晶作为衬底制备 SBN 薄膜.不过,SBN 与 Si 衬底的失配率为 $M_a = M_b = 12.6$, $M_c = 37.1$,与 MgO 之间的失配率为 $M_a = M_b = 1.64$, $M_c = 6.34$,因此,相同条件下在 MgO,Si 单晶上生长 SBN 薄膜,前者的薄膜择优取向性能明显好于后者^[7].但是,当前硅微加工技术已达到极为完善的阶段,使得人们可以将铁电薄膜与硅工艺相结合,从而构建出一类既能发挥铁电

薄膜的优异性能,又能利用先进的硅加工技术,实现铁电-硅微集成系统.因此,在半导体(如 Si 和 GaAs)衬底上生长高质量的光电功能薄膜在某些领域具有非常实用化的意义^[8].从 20 世纪 90 年代开始,就有许多研究者尝试在 Si 衬底上制备 SBN 薄膜,使用不同的薄膜制备手段,如脉冲激光沉积(PLD)法^[9]、射频磁控溅射(RF-sputtering)法^[10]、溶胶-凝胶(sol-gel)法^[11],并采用不同的工艺条件,但是 Si 衬底与薄膜之间太大的失配率导致薄膜的生长已基本不受衬底取向的影响,因此无法长出 c 轴择优取向的薄膜^[12,13].本文采用溶胶-凝胶法,并用合适的先驱物在 1000°C 退火温度下成功获得高度择优取向的硅基含钾 SBN 薄膜.

2. 实 验

2.1. 实验材料

采用 Sr,Ba, NbCl_5 作为先驱体,分别与醇反应生成所需的金属醇盐,使用乙二醇甲醚(2-methoxyethanol)作为公共溶剂.Sr,Ba 为 Acros 公司产品, NbCl_5 和 $\text{NH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 为 Aldrich 公司产品,乙二醇甲醚为分析纯,购自上海医药化学试剂公司.

* 国家自然科学基金(批准号 60008005)及浙江省自然科学基金(批准号 500077)资助的课题.

2.2. 制备过程

将金属 Sr, Ba 分别与乙二醇甲醚溶剂充分反应, 将反应完成的溶液冷却后根据需要加入适量的溶剂, 获得一定浓度 Sr, Ba 的醇盐. Nb 的醇盐的制备要复杂困难得多. 先将 KOH 与乙二醇甲醚反应生成 K 的醇盐, 然后加入适量的 NbCl_5 , 充分反应生成白色的 KCl 沉淀, 过滤沉淀所得的溶液即为 Nb 的醇盐. 将 Sr, Ba, Nb 三种醇盐按不同配比混合, 即得不同比例的 $\text{SBN}(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6)$ 溶胶. 采用 $\text{Si}(100)$ 基片作为衬底, 使用台式匀胶机(KW-4A型)将溶胶均匀地涂敷在清洁的 Si 基片上, 转速为 3000r/min, 时间为 30s. 制得的湿膜采用 RTP(快速热处理) 技术进行热处理. 热处理分两步进行, 在 10s 内将温度从室温提高到 350℃, 持续加热 2min, 去除有机溶剂, 然后在 20s 内将温度提高到 1000℃, 持续加热 4min, 彻底去除有机组分, 促使 SBN 薄膜致密与晶化. 多次重复匀胶和热处理等步骤, 可使薄膜达到所需的厚度. 作为比较, 用 Nb 的乙醇盐($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) 制备出 Nb 的乙二醇甲醚溶胶, 将它与 Sr 和 Ba 醇盐按配比混合得到 SBN60 溶胶(不含 K 离子), 在相同的实验条件下制备出 SBN 薄膜, 另外, 在该 SBN60 溶胶中加入不同比例的 K 醇盐, 同样在相同的实验条件下得到不同比例的 KSBN60 薄膜. 为了测试薄膜的透过率和计算折射率, 实验中还分别使用 $\text{MgO}(100)$ 单晶和熔石英的 SiO_2 作为 SBN 衬底材料, 采用相同的工艺获得所需的薄膜.

2.3. 检测手段

为了检验所得薄膜的各项特性, 使用了如下检测手段: 样品的晶体结构特性用 x 射线衍射仪(XD-98, Philip 的 x 射线管)测定, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 线(Rigaku D/max 2550PC)测定薄膜晶体的衍射图谱和摇摆曲线(rocking curve); Finder 1000 x 射线能谱仪分析薄膜的成分和比例, 薄膜中的成分深度剖面由二次离子质谱(SIMS)获得; 利用分光光度计(Shimadzu, UV-3101PC)测量并计算出薄膜的透过率和折射率.

3. 结果与讨论

3.1. SBN 薄膜的生长

图 1 是 1000℃ 退火温度下不同配比的 SBN (SBN25, SBN60, SBN75) 薄膜在 Si 衬底的 x 射线衍射

图. 从图 1 可以看出, SBN 表现出非常完美的择优取向, 杂峰几乎被完全抑制. 从现有报道可知, 这是目前溶胶-凝胶法在 Si 衬底上所镀薄膜最完美的择优取向^[13, 14]. 这也证明了在 Si 衬底上无法生成择优取向 SBN 薄膜的观点是片面的^[12]. 只要条件适合, 完全可以在 Si 衬底上生长出能与 MgO 基薄膜质量差不多的 SBN 薄膜. 从图 1 还可以看出, 不同的 Sr 与 Ba 的配比表现出不同的衍射峰强度, SBN60 的择优取向强度高于 SBN25 和 SBN75. 这是因为 SBN60 中的 Sr, Ba 配比相对而言最稳定, 最容易生成 SBN 相. SBN25 薄膜由于 Sr 含量偏低容易出现 BN 相, SBN75 薄膜则容易出现 SN 相. 图 1 内插图是这三块样品的 (001) 方向 x 射线摇摆曲线. 一般而言, x 射线摇摆曲线的峰值半高宽大小决定了薄膜晶体取向性的好坏. 使用 Gaussian 算法对样品的摇摆曲线进行拟合, 得到 SBN25, SBN60, SBN75 薄膜的半高宽分别为 4.3°, 3.2° 和 2.5°. 据我们所知, 2.5° 是迄今为止在 Si 衬底上使用溶胶-凝胶法得到的 SBN 外延薄膜的最小半高宽. 相比于 Koo 等人^[12]的结果(生长在 MgO 衬底上的 SBN25, SBN60, SBN75 薄膜的摇摆曲线半高宽均大于 4°), 我们在 Si 衬底上生长的 SBN 薄膜表现出更好的择优取向性.

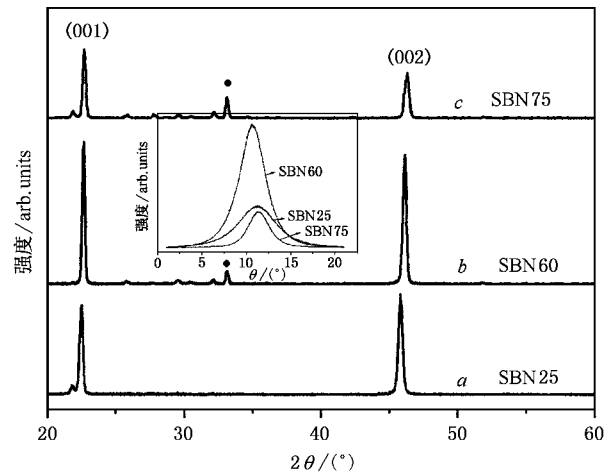


图 1 1000℃ 热处理的以 NbCl_5 作为先驱物的 Si 基 SBN 薄膜的 x 射线衍射谱图 ● 为来自 Si 衬底, 内插图为三个样品的摇摆曲线

图 2 是 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 作为先驱物的 SBN60 薄膜与用 NbCl_5 配制的薄膜的 x 射线衍射对比图. 图 2 谱线 b 是使用 $\text{Nb}(\text{Cl}_5)$ 制备出的薄膜, 表现出非常好的 c 轴择优取向, 其他取向峰已经得到很大程度的抑制. 而使用 Nb 的乙醇盐配制的 SBN 溶液制备出的薄膜有比较明显的 SN 相, 其 (001) 方向上的优

先取向并不突出(121)取向也没有得到很好的抑制.我们用 Finder 1000x 射线能谱仪分析了这两个样品的成分和大致比例.结果发现, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 制备的薄膜中只含有 Nb, Sr, Ba, 而 NbCl_5 制备的薄膜中不仅含有以上三种金属, 还含有相当数量的 K, 其中 K 与 Nb 的比例达到了 3:5. K 离子是 Nb 醇盐制备过程中 KCl 没有被完全过滤的剩余产物. 因为 KCl 沉淀在低于 120°C 时会重新溶于乙二醇甲醚溶液中, 而过滤在室温条件、大气环境中进行, 过滤过程中无法保证溶液的温度始终保持在 120°C 以上, 这样就会有一部分 KCl 重新溶进溶液中.

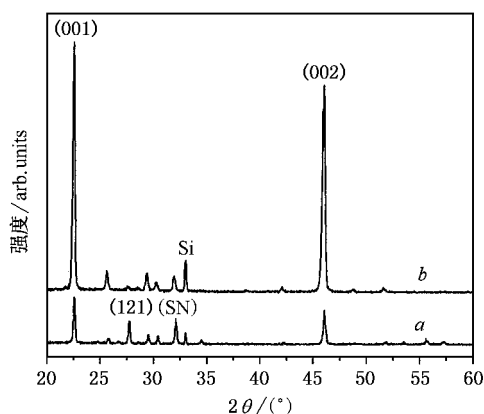


图2 1000°C下 Si 衬底上 K SBN60 薄膜的 x 射线衍射谱图 谱线 a 为 Nb 的乙醇盐, 谱线 b 为 NbCl_5

图3是 SBN60 薄膜的成分深度剖面二次离子质谱图.由图3可以看出, Sr, Ba, Nb, K 成分稳定时的薄膜厚度约为 180nm, 这个结果与所镀层数相符. 互相扩散层位于薄膜和 Si 衬底之间. 极高的退火温度 (1000°C) 加剧了薄膜与半导体 Si 衬底之间的相互扩散, 使扩散层增厚. 从薄膜到衬底的扩散层中金属离子各自的分布趋势不一样. Sr, Ba 和 Nb 呈现出一个递减的趋势, 而 K 却呈现出递增再递减的趋势. 从二次离子质谱测试结果可以较为清晰地看到, 大部分 K 离子聚集在薄膜与衬底的界面处, 并渗入到 Si 衬底, 与少量的 Sr, Ba 和 Nb 一起改变了 Si 界面的晶体结构. 薄膜层中剩余的少量 K 离子则溶于 SBN 晶胞中, 因为铌氧八面体结构的 TTB SBN 中, 每个晶胞中的空位并没有完全被填充, 6 个空位 A1 和 A2 中只有 5 个空位被 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 填充, 其中 A1 由 Sr^{2+} 填充, A2 由 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 填充, 而且它们的位置可以变化. 而 K^+ 的半径略微大于 Ba^{2+} , Sr^{2+} 的半径, 三者之间互相竞争的空位填充使 K^+ 完全溶于 SBN

晶胞中, 导致整个晶胞产生形变, 晶格常数 c 有一定的增大(这与 Wataru 用金属有机物化学气相沉积在 MgO 衬底上制得的掺 K SBN 薄膜的结果相似^[51]), 另外, 即使将样品倾斜 0.5° 放置, 在含 K 的 SBN 薄膜中并没有检测到任何新的不属于 SBN 晶相的 x 射线衍射峰, 说明薄膜的晶相结构并没有改变. 由此可知, K 离子对 SBN 晶胞的溶入和对 Si 衬底的渗透可能同时使 SBN 晶胞和 Si 晶胞产生微小扭曲, 同时, 整个从衬底到薄膜含大部分 K 的扩散层可能间接起到了一个逐步调整衬底与薄膜之间匹配关系的缓冲层作用, 并最终促使 SBN 薄膜 c 轴高度择优取向的生长.

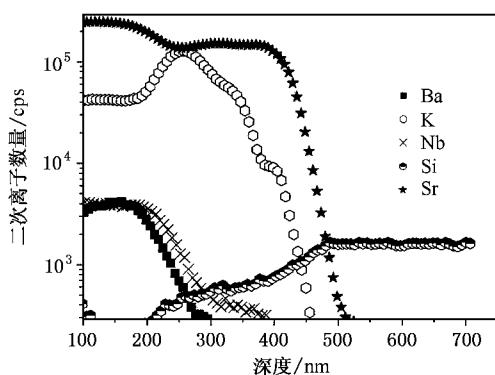


图3 厚度为 180nm 的 SBN60 薄膜的成分深度剖面二次离子质谱图

图4是 K^+ 对 SBN 的影响对比实验 x 射线衍射图. 谱线 a, b 和 c 是含不同比例 K 离子的 SBN 薄膜, 谱线 d 是以一层 K SBN 薄膜为缓冲层生长 10 层 SBN 薄膜的衍射图. 由图4可以清楚地看出, K 离子对 SBN 薄膜取向的影响存在一个中间最优值, $\text{K}:\text{Nb} = 2:3$. K 含量太少时, 没有足够的 K 同时调整 Si 和 SBN 薄膜的结构使它们达到较好的匹配关系; K 含量过多, 则有可能破坏了 SBN 薄膜的结构和与 Si 的匹配关系, 使得最终的择优取向性变差. 由谱线 d 可知 K SBN 作为缓冲层对 SBN 薄膜的 c 轴择优生长起到了非常关键的作用. 从图4还可以看出, 谱线 b, c, d 并没有出现谱线 a 所没有的其他不可知杂峰, 由此可知 K 离子的进入并没有改变 SBN 薄膜的 x 射线衍射谱图, 反而增强了它的择优取向优势.

图5是厚度为 36 层的 SBN60 的受激拉曼散射光谱. 从图5能够清楚地看见位于 250 和 645cm^{-1} 两个非常强的声子峰. 这与 Amzallage^[16]关于 SBN60 单晶在光学声子频率附近的拉曼光谱峰值位置 (260 和 640cm^{-1}) 非常接近, 但依然有所偏差. 而且

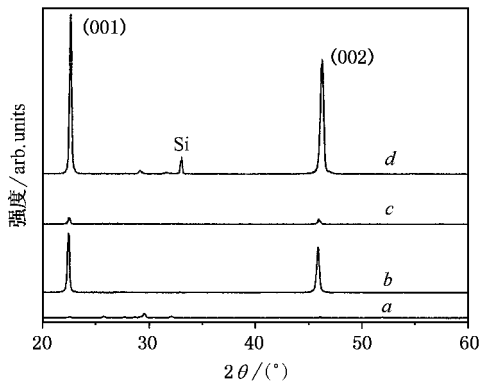


图4 1000°C下 Si 衬底上 SBN60 薄膜的 x 射线衍射谱图 K 与 Nb 的比例为 谱线 a 为 0:3, 谱线 b 为 2:3, 谱线 c 为 4:3, 谱线 d 为 K/SBN/SBN

645cm^{-1} 位置的峰旁边出现了一个次峰, 这可以看成是峰的展宽. 峰的位置和峰展宽的现象与曾经报道的关于 $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 晶体的拉曼结果 (250 和 650cm^{-1})^[17] 比较相似. 可能含 K 的 SBN 中 K 离子起到了与 Na 离子相似的作用, SBN 薄膜的晶体结构被部分地扭曲变形, 导致峰有部分展宽.

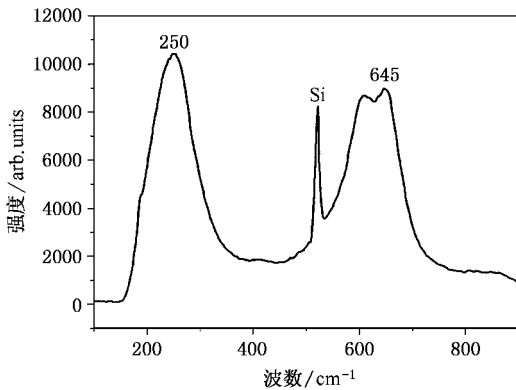


图5 Si 基 SBN60 薄膜的受激拉曼散射光谱

3.2. 光学特性

使用分光光度计, 利用 Cauchy 复折射率色散模型, 采用单纯形法拟合了用透明熔石英和 (100) 取向 MgO 单晶作为衬底的 SBN60 薄膜的透过率曲线, 如图 6 所示. 由曲线的极值点可推算出各个波长下的折射率, 得到它们的折射率频谱 (见图 7). 从图 6 可以看出, 在可见光波段范围内, 所有样品的折射率均随波长的增大而减小, 其中 MgO 衬底上的折射率最大, $\lambda = 0.55\mu\text{m}$ 时 $n = 2.18$, 其大小已接近 SBN 单晶的值, 而同样是制备在石英基板上的 SBN60 薄膜,

退火温度高的折射率大. 这说明在相同退火温度下, 由于 MgO 与 SBN 在晶格上的匹配, 生长出的薄膜更为均匀致密, 而更高的退火温度有助于 SBN 薄膜在无定形的石英衬底上结晶完全, 能够生成更加致密均匀的薄膜.

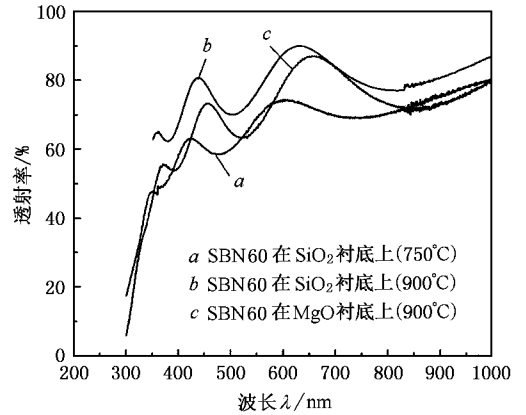


图6 SBN60 薄膜的透过率频谱

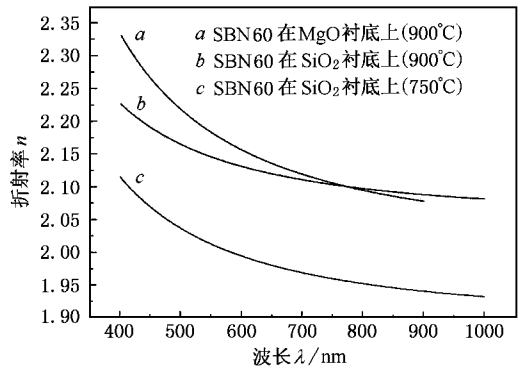


图7 SBN60 薄膜的折射率频谱

4. 结 论

1. 使用溶胶-凝胶法能够在 $\text{Si}(100)$ 衬底上成功生长高度择优取向的含 K SBN 外延铁电薄膜 (001) 方向摇摆曲线的半高宽最小为 2.5° .

2. 实验发现, NbCl_5 作为先驱物的 SBN 薄膜较用 $\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 配制的薄膜取向性有较大的提高. 这可能是由于 NbCl_5 制备的薄膜中含有 K^+ , 其中大部分 K 渗入到 Si 界面, 与少量的 Sr, Ba 和 Nb 一起改变了 Si 的晶体结构; 而薄膜层中只剩下少量的 K, K^+ 的半径与 Ba^{2+} , Sr^{2+} 的半径非常接近, 三者之间互相竞争的空位填充使 K^+ 完全溶于 SBN 晶胞

中,使整个晶胞产生一定形变,两者一起改善了薄膜与衬底的匹配关系,并最终促使 SBN 薄膜 c 轴高度择优取向的生长,但是薄膜的整体结构并没有受到影响。

3. 测量了分别用熔石英和(100)取向 MgO 单晶作为衬底的 SBN60 薄膜的折射率。得出的最大折射率是在 1000°C 下以 MgO 作为基底的薄膜,为 2.18,接近 SBN 单晶的折射率。

- [1] Zhao J L *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 739
- [2] Liu P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1621(in Chinese) [刘 鹏等 2002 物理学报 **51** 1621]
- [3] Cheng J G *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* **49** 1006(in China) [程建功等 2000 物理学报 **49** 1006]
- [4] Trivedi D *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3227
- [5] Salamn G, Miller M J and Clark W W 1986 *Opt. Commun.* **59** 417
- [6] Xu Y H 1991 *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Amsterdam : Elsevier) chap 6 pp82—84
- [7] Ye H *et al* 2001 *Opt. Instrum.* **23** 193
- [8] Wu Y Z *et al* 2002 *Chin. Phys.* **10** 1058
- [9] Chiu T W *et al* 2003 *Thin Solid Films* **426** 62
- [10] Cuniot-Ponsard C, Desvignes J M and Ea-Kim B 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1718
- [11] Oral A Y and Mecartney M L 2000 *J. Mater. Res.* **15** 1417
- [12] Koo J, Jang J H and Bae B S 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 193
- [13] Cheng H F *et al* 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 217
- [14] Koo J *et al* 2000 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** 611
- [15] Sakamoto W *et al* 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2692
- [16] Amzallage E, Chang T S and Pantell R H 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 3254
- [17] Burns G, Axe J D and O'Kane D F 1969 *Solid State Commun.* **7** 933

Growth of highly c -axis oriented K :SBN thin films on Si(100) by the sol-gel method^{*}

Cao Xiao-Yan Ye Hui Deng Nian-Hui Guo Bing Gu Pei-Fu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China)

(Received 22 August 2003 ; revised manuscript received 3 November 2003)

Abstract

Ferroelectric $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.2 < x < 0.8$, SBN100 x) thin films of highly preferred c -axis orientation have been grown on Si(100) substrate by the sol-gel method with post-annealing at 1000°C. Investigated by x-ray diffraction and second ion mass spectrum, we observed that the SBN thin films prepared using NbCl_5 precursor solution contained K^+ ions, compared with $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ -precursored SBN films. By choosing appropriate contents of K^+ there exists the optimum preferred orientation in SBN thin film. K ions dissolving in SBN cell and entering Si substrate can make SBN cell and Si cell a small twist simultaneously, which improves the matching of the film and the substrate to promote the high c -axis superior growth. Finally, the optic characteristics of thin films have been tested.

Keywords : strontium barium niobate , sol-gel method , preferred orientation

PACC : 7780 8270G 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60008005), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China(Grant No. 500077).