

化学溶液法制备的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光学特性*

马建华¹⁾ 孟祥建¹⁾²⁾ 孙 兰¹⁾ 胡志高¹⁾ 褚君浩¹⁾

¹⁾中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室,上海 200083)

²⁾山东大学晶体材料国家重点实验室,济南 250100)

(2004 年 11 月 5 日收到,2004 年 12 月 29 日收到修改稿)

采用化学溶液方法在(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT)薄膜. x 射线衍射测试表明,两种薄膜都为单一的层状钙钛矿结构.扫描电子显微镜分析显示,BNT 薄膜由大而均匀的棒状晶粒组成,BLT 薄膜的组成晶粒则较小.采用紫外-近红外椭圆偏振光谱仪测试了 200—1700 nm 波长范围的椭圆偏振光谱,拟合得到薄膜的光学常数(折射率和消光系数)和厚度.确定 BLT 和 BNT 薄膜的禁带宽度分别为 4.30 和 3.61 eV,并采用单电子振子模型分析了薄膜在带间跃迁区的折射率色散关系.

关键词:光学性质,椭圆偏振光谱, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜

PACC:7865,8170G,7360F

1. 引 言

铁电材料由于具有优良的铁电、介电、热释电及压电等特性,已经成为当今研究的前沿和热点之一.与传统的锆钛酸铅($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$,PZT)铁电材料相比,含铋的层状钙钛矿结构氧化物材料,如钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,BIT)及其掺杂材料^[1-5]等,由于具有较低的漏电流、低的开关电压、不含对环境和人体有害的 Pb 以及疲劳特性良好等优点,近年来引起了广泛关注. BIT 是由(Bi_2O_2)⁺层和($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)⁻层钙钛矿氧八面层沿 c 轴方向排列而成,铋氧层之间夹着 3 个钙钛矿氧八面层^[3],它在铁电非挥发性存储器、光学记忆元件、电光器件和光显示等方面有着很大的应用潜力.然而,通常情况下 BIT 的电滞回线矩形性较差,同时疲劳特性和电光系数也不是很好.最近研究发现,掺 La 的 BIT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,BLT)表现出优良的电滞回线、疲劳特性和较低的晶化温度^[3],采用 Nd 掺杂($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,BNT)可以进一步提高铁电性能^[4],这引起人们对 BIT 掺杂材料的广泛兴趣.目前,对这一材料的电学性能已有大量的研究报告^[1-5],然而在光学方面的研究却相对匮乏.研究这

一材料的光学特性,对于其在集成光学器件方面的潜在应用是非常必要的.

化学溶液方法已被广泛用于制备各种薄膜材料,与磁控溅射、脉冲激光沉积等物理制膜工艺相比,它具有设备简单、化学计量比容易控制、均匀性好、合成温度低、可大面积成膜以及成本低等优点.本文采用化学溶液方法在(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 BLT 和 BNT 薄膜,通过紫外-近红外椭圆偏振光谱研究了薄膜的光学性质.

2. 实验过程

以硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、醋酸钕($\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)和钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)为原料,冰醋酸(CH_3COOH)为溶剂,乙酰丙酮($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)为稳定剂,配制 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 前驱体溶液.先将硝酸铋和硝酸镧(或醋酸钕)按 3.25(1+7%):0.75 的比例混合(取铋过量 7% 是为了补偿热处理过程中铋的挥发),溶解到热的冰醋酸中,并加入适量的乙酰丙酮以稳定溶液,然后加入化学计量比合适的钛酸丁酯,并在室温下搅拌 10 h,最后通过添加或蒸馏

* 国家自然科学基金(批准号 60221502,60223006)和上海市应用材料研究与发展基金(批准号 0316)资助的课题.

部分溶剂调节溶液的浓度为 0.06 mol/L. 在镀膜之前, 溶液经 $0.2\ \mu\text{m}$ 孔径的过滤器过滤, 以去除溶液在配制过程中可能引入的灰尘.

采用旋涂法 (spin-coating) 制备薄膜, 旋转速率为 4000 r/min, 时间为 20 s. 薄膜的热处理过程在一个快速退火炉中进行, 分三个温度段对薄膜热处理. 首先是 $180\ ^\circ\text{C}$ 加热以除去有机溶剂, 接着是 $360\ ^\circ\text{C}$ 的预退火过程, 最后 $700\ ^\circ\text{C}$ 高温退火以晶化薄膜. 各温度段间的升温时间均为 5 s, 保持时间均为 240 s. 重复上述过程 8 次, 可得到所需厚度的薄膜.

采用 x 射线衍射 (XRD) 表征薄膜的结晶性和取向性; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析薄膜的表面形貌; 采用紫外-近红外椭圆偏振光谱仪研究薄膜的光学性质, 包括折射率、消光系数和禁带宽度等.

3. 结果及讨论

图 1 示出了 BLT 和 BNT 薄膜的 XRD 谱. 两种薄膜都显示出很好的结晶性以及单一的层状钙钛矿结构. 所不同的是, BLT 薄膜具有 c 轴择优取向结构, 而 BNT 薄膜显示出 (117) 随机取向结构. 图 2 示出了两种薄膜的表面形貌. BNT 薄膜由大而较为均匀的棒状晶粒组成, 而 BLT 薄膜的晶粒较小且尺寸不等. 随机取向的薄膜易于生长出大而均匀的棒状晶粒, 而择优取向的薄膜则倾向于生长小的晶粒. Ryu 等^[6]也观察到了类似的现象.

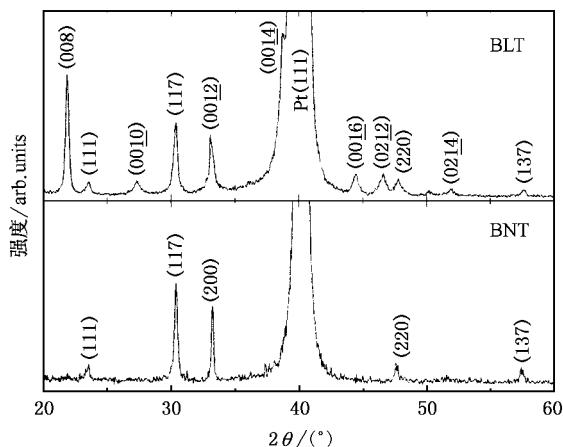


图 1 沉积在 (111) Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BLT 和 BNT 薄膜的 XRD 谱

椭圆偏振光谱是研究材料光学性质非常有用的手段之一. 椭圆偏振光谱测量可直接给出材料的光学常数, 测量的基本公式为^[7]

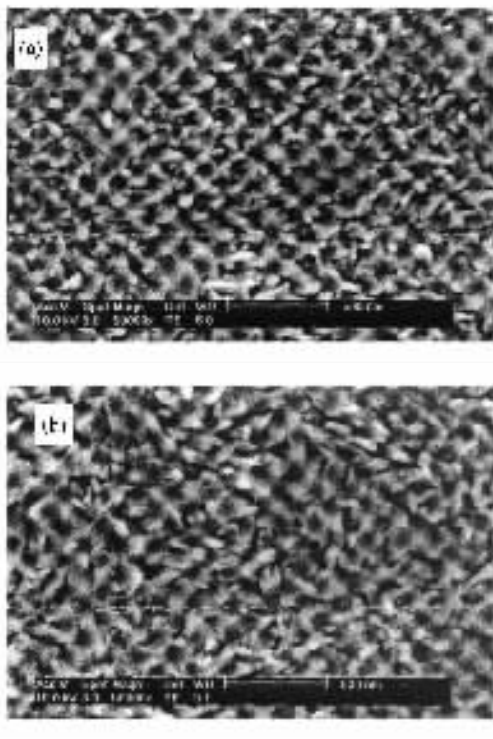


图 2 薄膜的 SEM 表面形貌 (a) BLT (b) BNT

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (1)$$

其中 r_p 和 r_s 分别是偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数. 通过测量反射光的偏振状态可得到椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ . 采用适当的模型拟合椭圆偏振参数谱可得到复介电常数,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2)$$

折射率 n 和消光系数 k 可通过下式计算得到^[7]:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}, \quad (3)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}. \quad (4)$$

图 3 示出了 BLT 和 BNT 薄膜在 200—1700 nm 波长范围内的椭圆偏振光谱, 其中入射角为 75° . 在长波区域, 椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ 都出现由薄膜上下表面干涉产生的振荡, 表明两种薄膜在此范围内基本是透明的, 消光系数近似满足 $k = 0$ ^[8].

我们采用一个四相结构模型, 即空气/粗糙层/薄膜/Pt 衬底, 对椭圆偏振光谱进行拟合. 拟合结果同时示于图 3 中, 可见拟合数据和实验数据很好地符合. 对椭圆偏振光谱拟合时, 首先由薄膜在透明区 ($k = 0$) 的椭圆偏振光谱, 拟合得到各膜层的厚度. 对于 BLT 薄膜厚度为 338.0 nm, 表面粗糙层厚度为

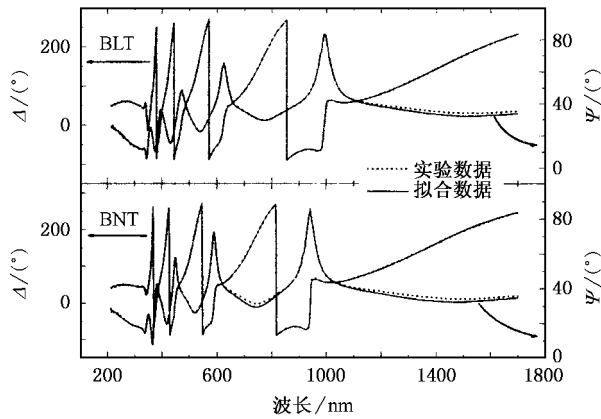


图 3 BLT 和 BNT 薄膜的椭圆偏振参数光谱 入射角为 75°

5.9 nm, 对于 BNT, 薄膜厚度为 315.7 nm, 表面粗糙层厚度为 15.9 nm. 由于 BNT 薄膜具有较大的晶粒尺寸 (如图 2 所示), 可以预料其表面具有比 BLT 薄膜大的粗糙度, 拟合结果也说明这一点. 这表明拟合得到的膜层厚度是合理的. 此外, 我们还采用 SEM 观察了薄膜的截面厚度, 与拟合得到的薄膜总厚度也基本一致.

根据所确定的各膜层的厚度, 采用波长-波长 (wavelength by wavelength) 方法^[8,9], 我们拟合得到 BLT 和 BNT 薄膜在 200—1700 nm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k , 如图 4 所示. 两种薄膜的光学常数随波长的变化规律基本相同. 随着波长的增大, 折射率首先迅速增大, 在 329 和 335 nm 处, BLT 和 BNT 薄膜分别达到最大值 3.16 和 3.01, 然后折射率逐渐减小, 且在长波区域内变化平缓. 对于消光系数, 随波长增大, 消光系数迅速增大, 在 235 和 312 nm 处, BLT 和 BNT 薄膜分别达到最大值 1.42 和 0.30, 然后消光系数迅速减小, 在长波区域内两种薄膜的消光系数都基本为零. 这表明两种薄膜在我们所研究的波长范围内基本是透明的. 由图 4 可见, 两种薄膜在长波区域的光学常数基本相同, 一个明显的差别在于光学常数的最大值对应的位置不同, BLT 薄膜对应的光子能量较大. 需要指出的是, 光学常数最大值出现的位置与薄膜的吸收边相对应^[10]. 由此可以推测, BLT 薄膜具有比 BNT 薄膜更大的禁带宽度.

吸收系数和入射光子能量满足如下关系式^[11,12]:

$$\alpha E = C_d (E - E_g^d)^2, \quad (5)$$

$$\alpha E = C_i (E - E_g^i)^2. \quad (6)$$

(5) 和 (6) 式分别对应直接和间接跃迁. 这里, E 是

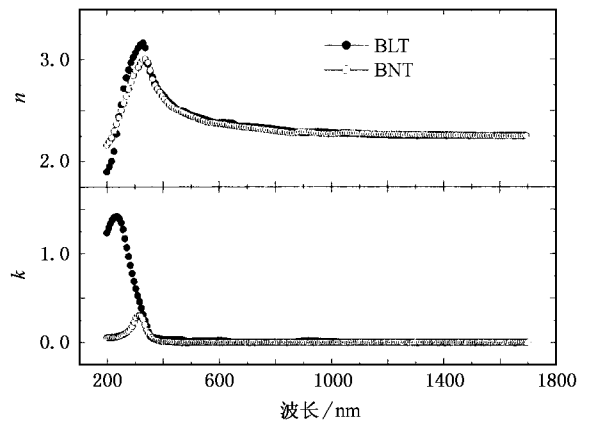


图 4 采用波长-波长拟合方法得到的 BLT 和 BNT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k

光子能量, C_d 和 C_i 是常数, α 是吸收系数 ($\alpha = 4\pi k/\lambda$), E_g^d 和 E_g^i 分别是直接和间接光学禁带宽度. 我们发现 $(\alpha E)^2 - (E)$ 关系曲线在吸收边附近满足线性关系, 即可以拟合成一条直线, 因此可以认为 BLT 和 BNT 薄膜的价带到导带间的电子跃迁是直接跃迁. 将 $(\alpha E)^2 - (E)$ 的直线部分外推到 $(\alpha E)^2 = 0$, 可以确定薄膜的禁带宽度, 如图 5 所示. BLT 和 BNT

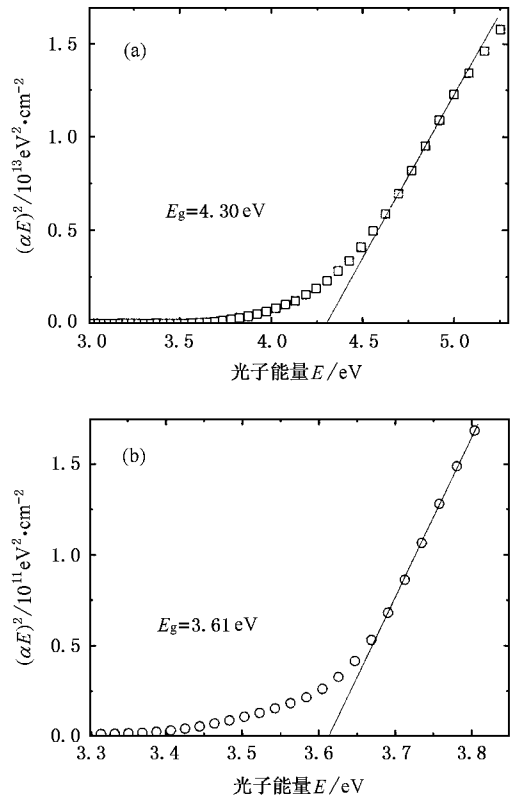


图 5 BLT 和 BNT 薄膜在禁带边缘附近的 $(\alpha E)^2 - (E)$ 曲线, 通过外推直线来确定禁带宽度 E_g . (a) BLT (b) BNT

的禁带宽度分别为 4.30 和 3.61 eV, 大于 BIT 的禁带宽度 2.80 eV^[13].

图 4 所示的薄膜折射率随波长的变化关系表明, 两种薄膜在带间跃迁区的折射率色散服从单电子振子模型. 因此, 折射率色散关系可由 Sellmeier 公式描述^[14]:

$$n(\lambda)^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2}, \quad (7)$$

其中, S_0 是振子强度, λ_0 是振子的平均位置. 为了分析上述公式, 我们作了 $1/(n^2 - 1) - 1/\lambda^2$ 曲线, 如图 6 所示. $1/(n^2 - 1) - 1/\lambda^2$ 数据可以拟合成直线, 表

明 Sellmeier 色散公式对于 BLT 和 BNT 薄膜都是适用的. S_0 和 λ_0 可以通过直线的斜率 ($-1/S_0$) 和纵坐标轴上的截距 ($1/S_0 \lambda_0^2$) 得到, 由此还可以计算振子能量 E_0 和折射率色散系数 E_0/S_0 . 其中, $E_0 = hc/e\lambda_0$ (c 是光速, h 是普朗克常数, e 是电子电量). 表 1 列出了上述参数的计算结果, 作为对照, 同时也列出了 BIT 薄膜的相应参数^[15]. BLT 和 BNT 薄膜具有相似的 Sellmeier 色散参数, 与 BIT 薄膜的参数相比, 具有较小的 λ_0 和较大的 S_0 , 因而产生了较大的 E_0 和较小的 E_0/S_0 .

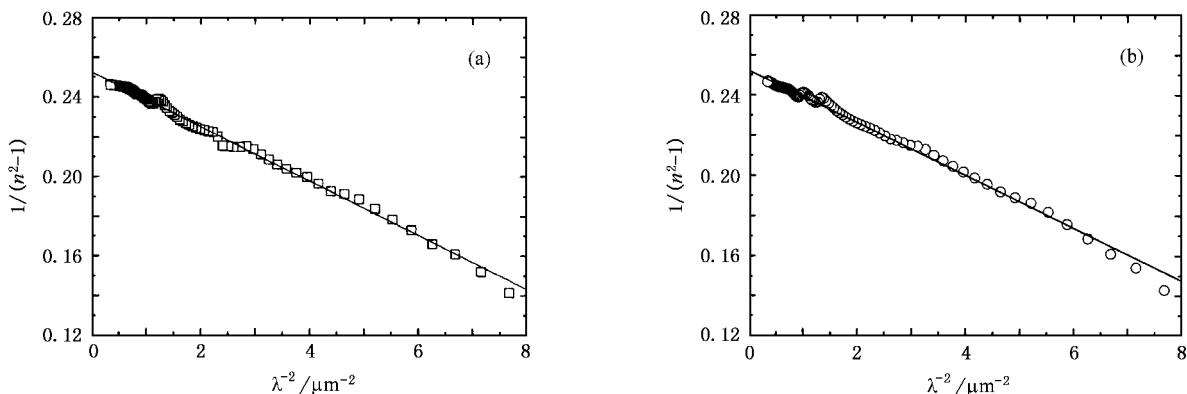


图 6 BLT 和 BNT 薄膜的单电子振子模型拟合 (a) BLT (b) BNT

表 1 BLT 和 BNT 薄膜以及文献 15 报道的 BIT 薄膜的 Sellmeier 色散参数

薄 膜	λ_0/nm	$S_0/10^{14} \text{ m}^{-2}$	E_0/eV	$\frac{E_0}{S_0}/10^{-14} \text{ eV m}^2$
BLT(本文)	233	0.73	5.33	7.30
BNT(本文)	228	0.76	5.45	7.17
BIT(文献 15)]	260	0.52	4.78	9.19

材料的光学特性(如禁带宽度、折射率及其色散关系等)受电子结构的影响. 有报道指出^[5], 在 BIT 材料中掺杂 3 价的稀土元素阳离子, 如 La^{3+} , Nd^{3+} 等, 取代位于锆钙钛矿氧八面层中的 Bi^{3+} , 可以急剧增大 TiO_6 八面体在 a - b 平面内的旋转程度以及沿 a 轴的位移量. 由于离子半径不同, 掺杂不同的阳离子会产生不同程度的结构变形. 掺杂这些稀土元素, 还可以增强 TiO_6 八面体内 O^{2-} 的不稳定性^[3], 部分还原 Ti 的氧化态到 3 价, 产生具有 $3d^1$ 电子结构的 Ti^{3+} ^[2]. 因此, 采用不同的稀土元素阳离子取代位于锆钙钛矿氧八面层中的铋离子, 可以引起不同的电子结构改变, 进而本文所制备的 BLT 和 BNT, 以及文

献报道的 BIT 薄膜材料会具有不同的禁带宽度和 Sellmeier 色散参数. 此外, 应该指出的是薄膜材料的光学特性还与结晶性^[15]、尺寸效应^[16]、致密程度^[17] 等因素有关. 对 BLT 和 BNT 薄膜材料的光学性能更为清楚的认识, 还有待于进一步研究.

4. 结 论

在 (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上, 采用化学溶液方法制备了 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜. 两种薄膜都显示出良好的结晶性和单一的层状钙钛矿结构. 形貌分析表明, BNT 薄膜由大而均匀的棒状晶粒组成, BLT 薄膜的组成晶粒则较小. 用紫外-近红外椭圆偏振仪测量了 200—1700 nm 波长范围内的椭圆偏振光谱. 采用四相结构模型, 拟合得到薄膜的光学常数(折射率和消光系数)和厚度, 并确定 BLT 和 BNT 薄膜的禁带宽度分别为 4.30 和 3.61 eV. 两种薄膜在带间跃迁区的折射率色散关系服从单电子振子模型.

- [1] Lee H N , Hesse D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1040
 Academic Press) p89
- [2] Chon U , Jang H M , Kim M G *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 0876011
 [10] Li H Q , Tang X G , Liu Y *et al* 2000 *J. Inorg. Mater.* **15** 299 (in Chinese) [李辉道、唐新桂、刘毅等 2000 无机材料学报 **15** 299]
- [3] Park B H , Kang B S , Bu S D 1999 *Nature* **401** 682
 [11] Kamalasanan M N , Chandra S , Joshi P C *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3547
- [4] Hayashi T , Iizawa N , Togawa D 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 1660
 [12] Chang D A , Lin P , Tseng T Y 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4445
- [5] Kojima T , Sakai T , Watanabe T *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2746
 [13] Joshi P C , Mansingh A , Kamalasanan M N *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2389
- [6] Ryu S O , Lee W J , Lee N Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 1665
 [14] Pal U , Samanta D , Ghorai S *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 6368
- [7] Huang Z M , Ji H M , Chen M H 1999 *J. Infrared Millim. Waves* **18** 23 (in Chinese) [黄志明、季华美、陈敏辉 1999 红外与毫米波学报 **18** 23]
 [15] Yamaguchi M , Nagamoto T , Omoto O 1997 *Thin Solid Films* **300** 299
- [8] Zhu D , Li Q , Lai T *et al* 1998 *Thin Solid Films* **313—314** 210
 [16] Gu H , Bao D , Wang S *et al* 1996 *Thin Solid Films* **283** 81
- [9] Aspnes D E 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando : Academic Press) p89
 [17] Du Y , Zhang M S , Wu J *et al* 2003 *Appl. Phys. A* **76** 1105

Optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by a chemical solution method^{*}

Ma Jian-Hua¹⁾ Meng Xiang-Jian^{1,2)} Sun Jing-Lan¹⁾ Hu Zhi-Gao¹⁾ Chu Jun-Hao¹⁾

¹⁾(State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

²⁾(State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)

(Received 5 November 2004 ; revised manuscript received 29 December 2004)

Abstract

The optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) and $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT) thin films deposited on (111) Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a chemical solution method were investigated. Both BLT and BNT thin films showed single phase of bismuth-layered structure. The BNT film composed of the homogeneous and large rod-like grains , while the grains in BLT film were small. The optical constants (refractive index and extinction coefficient) in the wavelength range of 200—1700 nm and the thickness of the films were obtained by spectroscopic ellipsometry measurements. The optical band gaps of BLT and BNT were estimated to be 4.30 and 3.61 eV , respectively. The dispersion of the refractive index in the interband transition region was analyzed by using the single electronic oscillator model.

Keywords : optical properties , spectroscopic ellipsometry , $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films

PACC : 7865 , 8170G , 7360F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60221502 , 60223006) and the Research and Development Foundation for Applied Materials of Shanghai , China (Grant No. 0316).