

# Co :BaTiO<sub>3</sub>/Si(100) 纳米复合薄膜制备、微结构及其紫外光电子能谱研究

吴卫东<sup>1,2)</sup> 何英杰<sup>1,2)</sup> 王 锋<sup>1,2)</sup> 詹勇军<sup>2,5)</sup> 白 黎<sup>2)</sup> 巨 新<sup>4)†</sup>  
陈正豪<sup>2,3)</sup> 唐永建<sup>2)</sup> 孙卫国<sup>1)</sup> 潘海斌<sup>6)</sup>

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

2) 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

4) 南京大学物理系, 南京 210093)

5) 西华师范大学物理与电子信息学院, 南充 637002)

6) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2006 年 11 月 27 日收到, 2007 年 5 月 21 日收到修改稿)

采用脉冲激光气相沉积(PLD)方法,在 Si(100)晶面上制备了 Co :BaTiO<sub>3</sub> 纳米复合薄膜.采用 X 射线衍射(XRD)结合透射电镜(TEM)方法研究了两种厚度 Co :BaTiO<sub>3</sub> 纳米复合薄膜的晶体结构,当薄膜厚度约为 30 nm 时,薄膜为单一择优取向;当薄膜厚度约为 100 nm 时,薄膜呈多晶结构.原子力显微镜(AFM)分析表明,当膜厚为 30 nm 时,薄膜呈现明显的方形晶粒.采用紫外光电子能谱(UPS)研究了 Co 的价态和 Co :BaTiO<sub>3</sub> 纳米复合薄膜的价带谱.研究表明:当 Co 浓度很高时其态密度(DOS)与晶体 BaTiO<sub>3</sub> 明显不同.此外,嵌埋纳米 Co 颗粒的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的能带结构可用纳米颗粒的浓度来调制,从而也可对其光学和电学性质进行改性.

关键词: BaTiO<sub>3</sub>, 纳米复合薄膜, 紫外光电子能谱

PACC: 81151, 7755

## 1. 引 言

由于 BaTiO<sub>3</sub>(BTO)具有优异的铁电、光电和非线性光学特性, BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的制备及应用受到广泛关注.许多研究表明<sup>[1-6]</sup>, BaTiO<sub>3</sub> 薄膜可用于铁电存储器、电光开关器件、介电薄层及其他光电方面的应用.

近年来, BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的三阶非线性光电特性成为新的研究热点.文献[7-13]的研究表明,当 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中嵌埋了非球形的纳米金属后,其三阶非线性系数明显提高,在一定条件下还可使非线性光吸收峰与三阶非线性增强峰明显分离,从而为 BaTiO<sub>3</sub>-金属纳米复合薄膜的三阶非线性光学特性得到实际应用提供了可能性.另一方面,由于 Si 基集成技术是目前广泛使用的各类光电器件的基础,

因此,如何将 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜与 Si 基结合起来也是人们关注的焦点.

本工作采用 PLD 方法在 Si(100)晶面上成功地制备了多晶、及单一择优取向的纳米 Co :BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜.采用 XRD 和透射电镜(TEM)方法分析了 Co 颗粒大小及 BaTiO<sub>3</sub> 基体的晶体结构;采用 AFM 方法分析了薄膜的表面形貌;采用 UPS 能谱研究了薄膜的价带谱.

## 2. 实 验

本工作所采用的 PLD 装置见文献[14].采用 KrF 准分子激光(波长 248 nm)交替烧蚀 BaTiO<sub>3</sub> 和 Co 靶材,具体参数如表 1.

Co :BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的一些特征参数见表 2.

TEM, XRD 及 AFM 测量由四川大学分析测试中

† E-mail: jux@nju.edu.cn

心完成, UPS 由中国科技大学同步辐射实验室光电子能谱光束站测试. 测试前所有样品在超高真空条件下 ( $< 10^{-6}$  Pa) 500℃ 热处理相同时间(约 10 min) 以彻底去除表面污染物.

表 1 实验参数

背景真空/Pa	$\sim 1 \times 10^{-5}$
工作真空/Pa	$\sim 1 \times 10^{-4}$
衬底	氢钝化 Si(100) 面
衬底温度/℃	650
退火温度(5 Pa 氧压, 0.5 h)/℃	650
激光靶材	纯度 $> 99.9\%$ 的 BaTiO <sub>3</sub> 和纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Co
典型能量密度( $J/cm^2$ )	1.5—2
激光脉冲频率/Hz	(沉积 BaTiO <sub>3</sub> 薄膜时) 2 (沉积 Co 时) 4

表 2 Co : BaTiO<sub>3</sub> 纳米复合薄膜的特征参数

样品编号	薄膜厚度/nm	打在 Co 靶上的脉冲激光数
0 <sup>#</sup>	$\sim 30$	0
1 <sup>#</sup>	$\sim 30$	10
2 <sup>#</sup>	$\sim 30$	20
3 <sup>#</sup>	$\sim 30$	40
9 <sup>#</sup>	$\sim 30$	60
4 <sup>#</sup>	$\sim 100$	0
5 <sup>#</sup>	$\sim 100$	20
6 <sup>#</sup>	$\sim 100$	40
7 <sup>#</sup>	$\sim 100$	60
8 <sup>#</sup>	$\sim 100$	80

### 3. 结果讨论

#### 3.1. TEM 及 AFM 测量结果

图 1(a)(b)(c) 分别是不同条件下制备的 Co : BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜的透射电镜图. 图中的亮区为 BaTiO<sub>3</sub> 基体, 暗区为 Co 颗粒. 对图 1(a)(b)(c) 中颗粒大小的统计分析表明随着 Co 的浓度增加, Co 颗粒的平均直径逐渐增大.

图 2 示出了 Co 纳米颗粒分布的直方图和分布曲线. 与通常的高斯分布不同, 本工作制备的 Co 纳米颗粒粒径呈 Lorentz 分布. 分析结果表明, Co 纳米颗粒其平均粒径 1<sup>#</sup> 样品约 15 nm, 2<sup>#</sup> 样品约 20 nm (横向尺寸), 3<sup>#</sup> 约 30 nm. 图 1(a) 和 (c) 中 Co 颗粒均为球形, 而对于图 1(b), 由于图像质量不好, 我们估算了其横向尺寸在 5 nm—30 nm 范围内, 平均约为 18 nm, 而纵向尺寸在 30 nm 左右. 文献 [9, 12] 也曾报道了类似的现象.

图 3 示出了多晶的电子衍射环和单晶的衍射

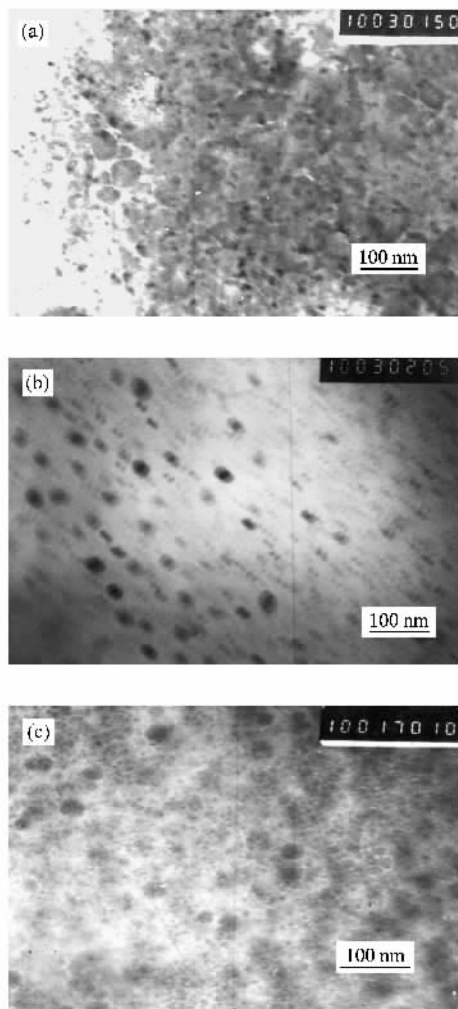


图 1 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup> 样品的透射电镜图 (a) 0<sup>#</sup> 样品的透射电镜图 (b) 2<sup>#</sup> 样品的透射电镜图 (c) 3<sup>#</sup> 样品的透射电镜图

斑. 结合 XRD 测试结果, 可知 2<sup>#</sup> 样品中的 BaTiO<sub>3</sub> 呈单一的 (002) 晶面取向 (薄膜表面的法线方向), 而在薄膜平面内则是以一定数量的排列整齐的四方体 BaTiO<sub>3</sub> 单晶晶粒与一定数量的排列无序的四方体单晶晶粒混合组成 BaTiO<sub>3</sub> 基体, Co 颗粒则嵌埋于这些晶粒中. 该样品的 AFM (图 4) 更进一步证实了上述论断. 从图 4(a) 中可看到排列有一定规则的 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒. 而在图 4(b) 中可看到 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒之间的小的钴颗粒.

根据 TEM 和 XRD 分析, 可得知在 2<sup>#</sup> 样品中 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒的晶格常数约为  $c = 0.406$  nm,  $a = 0.415$  nm. 与标准的 BaTiO<sub>3</sub> 晶格常数相比, 发生了一定的畸变, 这可能是由于氧缺陷较多和高氧压退火所致 [15, 16]. 图 3(b)(c) 示出了 1<sup>#</sup> 样品和 3<sup>#</sup> 样品的 TEM 照片. 从照片上可知, 既存在衍射斑点, 又存在

较大的晕环,也就是说,1#样品和3#样品是单晶颗粒与非晶颗粒的混合物.

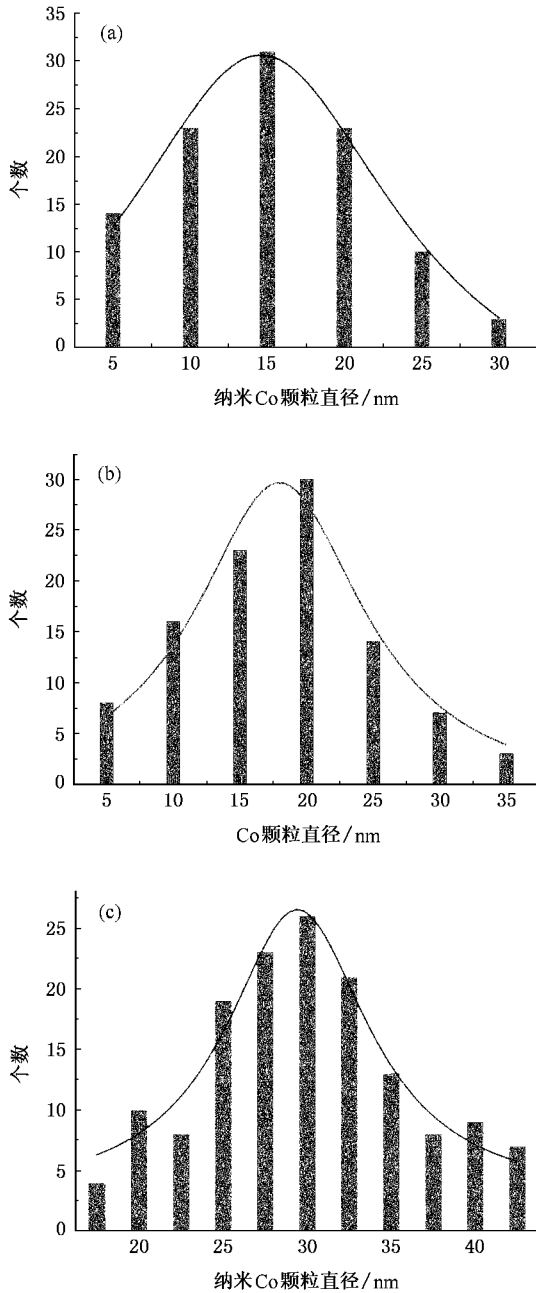


图2 纳米Co颗粒粒径分布图 (a)1#样品,平均粒径15 nm; (b)2#样品,平均粒径20 nm (c)3#样品,平均粒径30 nm

### 3.2. XRD 分析

图5(a)(b)分别示出了30 nm厚及100 nm厚的不同Co颗粒浓度下的XRD图谱.从图5可看出,当薄膜较薄时,BaTiO<sub>3</sub>基体只有一种取向,即晶粒的(002)面垂直于薄膜表面.图5(a)还反映出2#样品的半峰宽最小,说明晶粒尺寸比1#和3#样品大.结

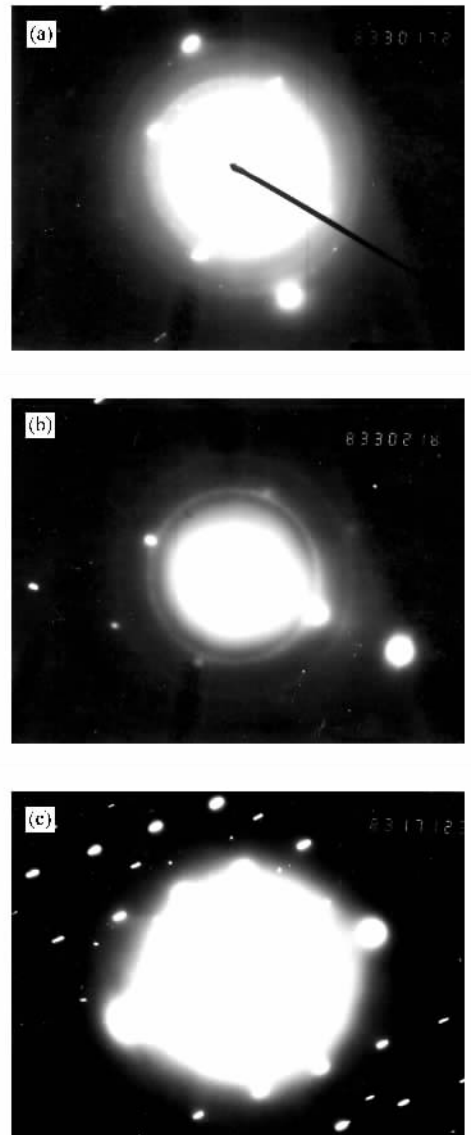


图3 1#—3#样品的电子衍射图 (a)2#样品的电子衍射图; (b)1#样品的电子衍射图 (c)3#样品的电子衍射图

合前一节的TEM分析可知2#样品的结晶性较好,其晶格由标准状态下的 $a/c = 0.99$ 变为 $a/c \approx 1.02$ ,即 $c$ 轴被压缩, $a$ 轴被拉长.由于氢钝化的Si(100)面在高真空环境下( $\sim 1 \times 10^{-5}$  Pa)加热会脱氢而形成 $1 \times 1$ 结构的表面,使得Co:BaTiO<sub>3</sub>薄膜在其表面生长时为适应这种结构而尽量拉长 $a$ 轴,从而使得 $c$ 轴被压缩.但Si(100)表面的二维晶格常数依然与BaTiO<sub>3</sub>基体的晶格常数相差较大,因此BaTiO<sub>3</sub>在清洁的Si(100)面上外延生长较困难.致使BaTiO<sub>3</sub>基体的晶粒取向为 $c$ 取向(垂直于衬底表面),而在平行于衬底的平面内的取向不规则.

图5(b)示出了较厚的Co:BaTiO<sub>3</sub>薄膜( $\sim 100$

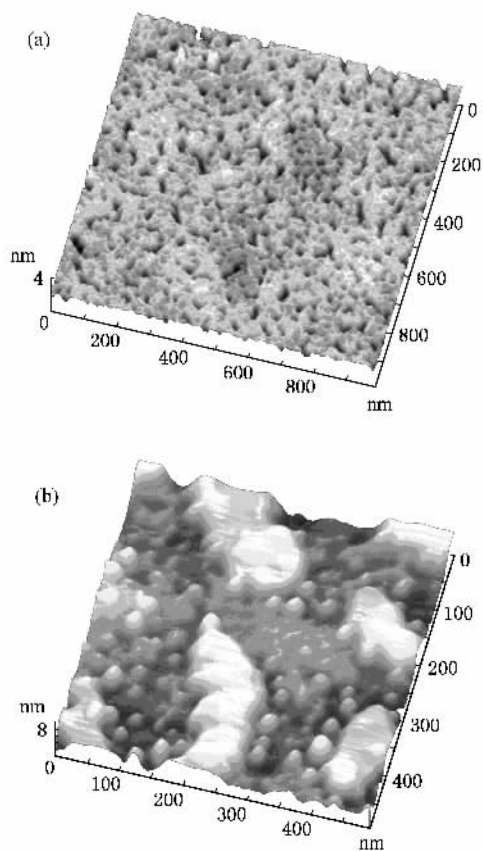


图4 2#样品(Co : BaTiO<sub>3</sub>)的原子力(AFM)图片 (a)2#样品 1 μm × 1 μm 的 AFM 图 (b)2#样品 500 nm × 500 nm 的 AFM 图

nm) 的 XRD 谱图. 与图 5(a) 明显不同, 图 5(b) 中存在多个 BaTiO<sub>3</sub> 的衍射峰, 分别对应于(001)(111), (101)(002)(110) 等晶面. 这些晶面的出现表明, 当薄膜的厚度增大后, 衬底对薄膜结构的影响减弱了, 由最初的单取向薄膜转变为多个择优取向的薄膜. 这里我们用取向因子  $C_{hkl}$  描述其特征, 定义为

$$C_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{(001)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)}/I_{(001)}} \times 100\% ,$$

式中  $I_{hkl}$ ,  $I_{001}$  分别为试样和标准铜粉末( $hkl$ ) 晶面的衍射强度.  $n$  为计算时所取的晶面数, 为避免平行面的影响, 本文取值为 5, 即取图 5(b) 中对应晶面进行计算. 由图 5(c) 可看出, 取向因子在 0.89—0.63 之间变化. 随着 Co 颗粒的浓度增加, 取向因子逐步减小, 这说明当 Co 颗粒浓度较大时, 薄膜的结晶取向性受到破坏, 由高度取向转变到低度取向. 同时薄膜中 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒的晶格也发生弛豫, 由原来的扁四方体转变为近立方体. 根据 XRD 分析结果,  $a/c$  比值在 1.0083—1.0021 之间变化.

图 5(d) 示出了 8# 样品(002) 峰的详细分析结果. 由谱图可知(002) 峰的轮廓不对称, 对该谱图分峰拟合后表明在  $2\theta \sim 45.6^\circ$  和  $44.73^\circ$  附近分别存在一个小峰, 由 PDF 标准卡片可知,  $2\theta \sim 44.7^\circ$  的弱峰为 BaTiO<sub>3</sub> 的(200) 面, 而  $2\theta \sim 45.6^\circ$  附近的小峰为面心立方 Co(111) 面, 结合文献[9] 的分析可知, Co : BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中的纳米 Co 颗粒呈单质金属状态.

### 3.3. Co : BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的紫外光电子能谱研究

图 6(a) 和 (b) 示出了 4#—8# 样品的 UPS 谱, 图中的谱线已经过背景校正. 由图 6(a) 可知, 在 12 eV—20 eV 之间存在明显的谱峰, 其中 4#—6# 样品均存在两个谱峰, 第一个谱峰位分别为 14.6 eV, 14.8 eV, 15.0 eV, 这与 Samantaray 等人<sup>[17]</sup> 的报道相接近, 也与 NIST 的 XPS 数据库中 BaO 中 Ba 的  $5P_{3/2}$  的峰值相接近. 由此可判断图 6(a) 中 14.8 eV 附近的峰是 BaTiO<sub>3</sub> 中 Ba 的  $5P_{3/2}$  的峰, 由于自旋-轨道耦合作用, Ba 原子的 5P 轨道分裂为两个态—— $5P_{3/2}$  态和  $5P_{1/2}$  态. 故在图 6(a) 中 4#—6# 样品的另一个谱峰是 Ba 原子  $5P_{1/2}$  态的峰, 它们分别是 17.9 eV, 17.9 eV, 18.1 eV.  $5P_{3/2}$  态与  $5P_{1/2}$  态间的能量差值约为 3 eV, 这与 NIST-XPS 数据库中的两态间能量差值大了约 0.8 eV.

产生这种现象的原因可能是 Ba 原子的外壳层电子为  $5P^6 6S^2$ , 当 Ba 原子外壳层的两个 6S 电子失去而形成  $Ba^{2+}$  离子后, 5P 壳层电子实际上处于最外层, 最受外界变化的影响. 本工作所研究的 BaTiO<sub>3</sub> 体系是  $a$  轴被拉长,  $c$  轴被压缩的择优取向多晶薄膜, 其晶格结构偏离了标准的构型( $a$  比  $c$  略小的四方体). 此外, 在所研究的体系中, BaTiO<sub>3</sub> 晶粒之间夹杂了一定数量的纳米 Co 颗粒, 使得 Co 颗粒处于极性晶体的包围中. 由于极性晶体中原子的热运动, 有可能在局部产生瞬变电场. 而极性晶体由于自身原子热运动而产生的局部强电场的瞬间变化诱导 Co 颗粒产生一定强度的磁场. BaTiO<sub>3</sub> 晶体结构的畸变及随机产生的局域磁场使得 Ba 原子的 5P 态发生较大的变化, 从而使  $\Delta E(5P_{3/2} - 5P_{1/2})$  高于正常值.

从图 6(a) 中还发现, 当 Co 颗粒的浓度增大到一定数值时, Ba 原子的  $5P_{1/2}$  峰发生猝灭, 只有  $5P_{3/2}$  峰存在(7#—8# 样品). 产生这种现象的原因目前尚不清楚, 但纳米 Co 颗粒在 BaTiO<sub>3</sub> 的瞬间变化局域强场诱导下产生的磁场是不可忽略的因素.

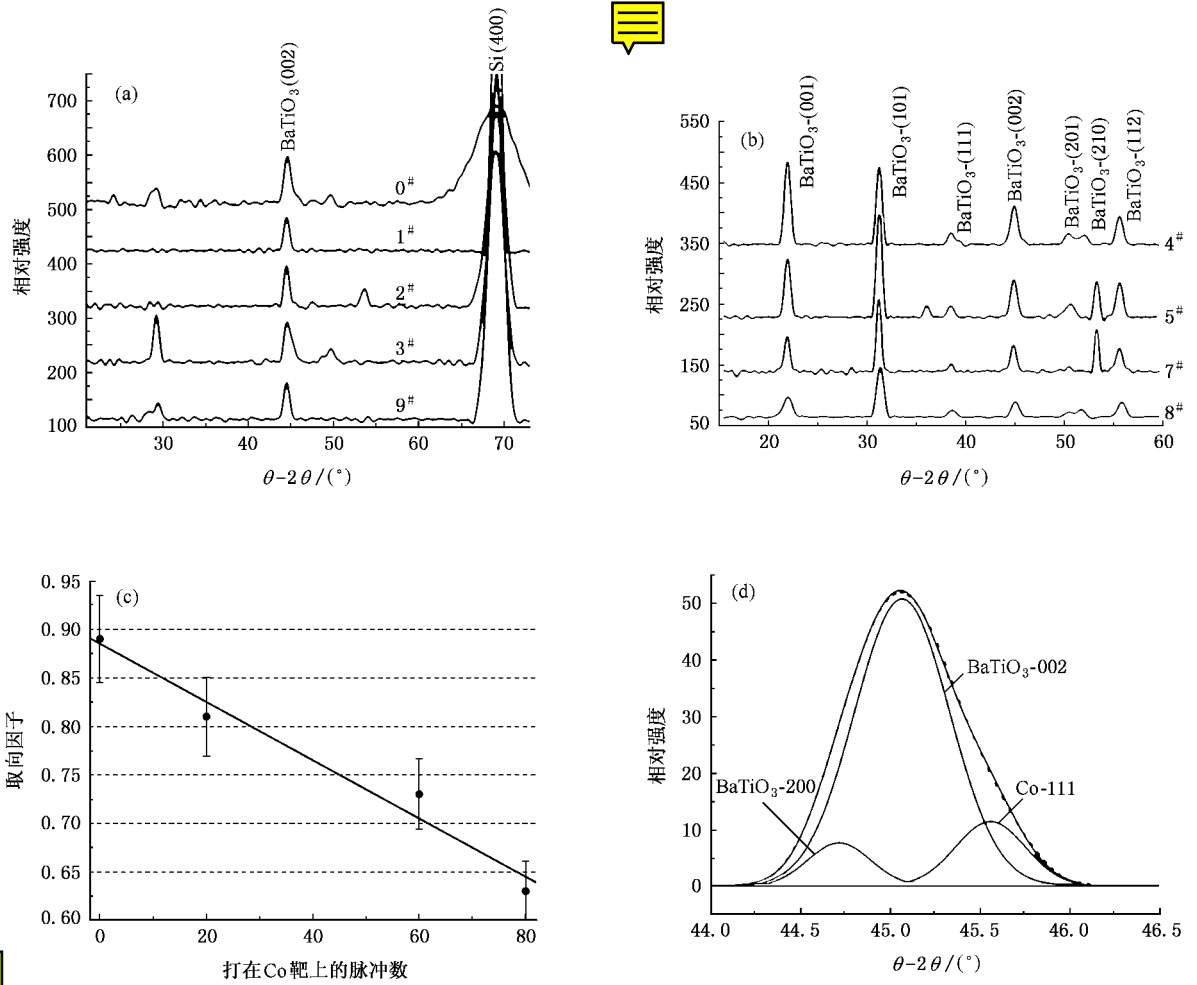


图5 不同条件下制备的纳米 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 复合薄膜的XRD谱图(根据PDF标准卡片,图中未标注的峰为Si衬底上 $\text{SiO}_2$ 的峰位)(a)0#—3#和9#样品XRD谱图(每个样品膜约30 nm)(b)4#—5#、7#、8#样品XRD谱图(每个样品膜厚约100 nm)(c)101)峰的取向因子变化图;(d)8#样品 $\text{BaTiO}_3(002)$ 峰值的峰型拟合图

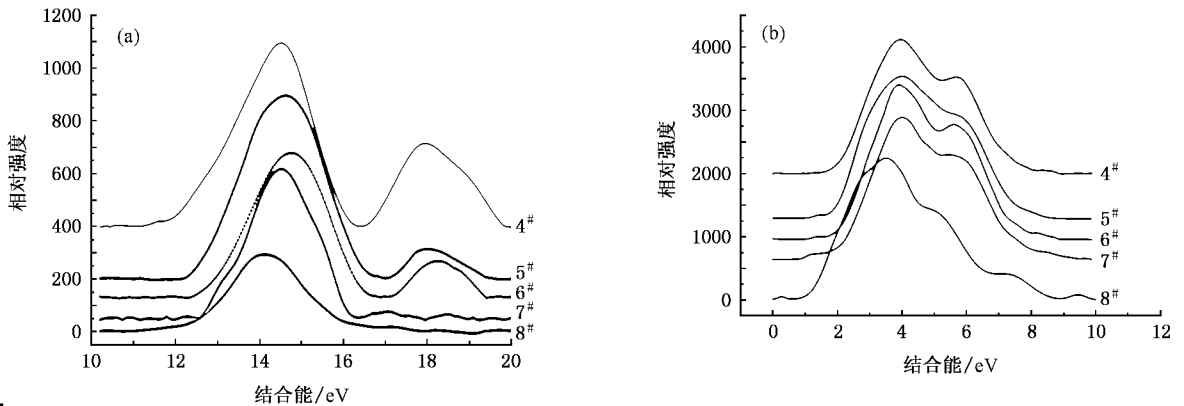


图6 能谱范围在10—20 eV之间的能谱 (a)4#—8#样品紫外光电子能谱 (b)4#—8#样品价带谱

图6(b)示出了 $\text{Co}:\text{BaTiO}_3$ 纳米复合薄膜的价带谱.理论计算结果<sup>[18]</sup>及实验结果<sup>[19]</sup>表明,块体

$\text{BaTiO}_3$ 晶体中布里渊区中心点 $\Gamma-\Gamma$ 间的带隙约在3.2—3.55 eV之间,图6(b)中的4#—6#样品表明其

价带顶到费米能级  $E_F = 0$  的值约为  $4^\# \sim 1.7$  eV,  $5^\# \sim 1.4$  eV,  $6^\# \sim 1.2$  eV, 根据文献 [17, 20] 的方法, 其能隙宽度可以近似认为在 2.4 eV—3.4 eV 之间变化, 当 Co 颗粒的浓度增加到一定数值后, 价带顶的位置发生了明显的变化. 对于  $7^\#$  样品, 价带顶移至 1.05 eV 处, 对应的能隙约为 2.1 eV. 对于  $8^\#$  样品, 价带顶移至 0.9 eV 处, 对应的能隙为 1.8 eV.  $8^\#$  样品不仅发生了谱峰的移动, 而且还出现了明显的带尾态. 带尾态的出现表明 Co 颗粒的表面电子对薄膜的能带结构产生了较大的影响.

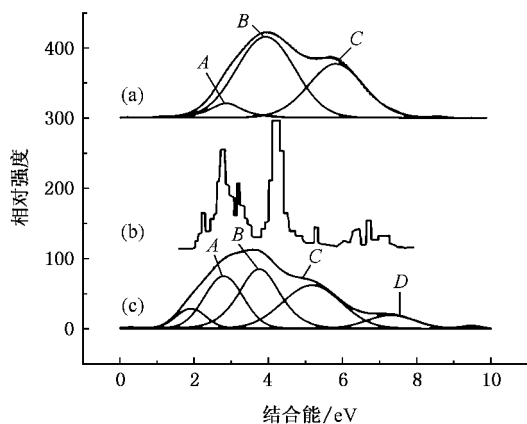


图 7  $4^\#$  样品和  $8^\#$  样品的峰型拟合结果与 Pertosa 计算结果对比图 (a)  $4^\#$  样品 (b) Pertosa 计算结果 (c)  $8^\#$  样品

图 6(b) 示出  $4^\#$ — $6^\#$  样品的谱带宽度大约为 6 eV 与文献 [17] 的报道十分类似.  $7^\#$  和  $8^\#$  样品谱带不仅展宽至  $\sim 8$  eV, 而且其谱带结构明显比其他样品复杂. 在本工作中, BaTiO<sub>3</sub> 的晶格常数  $a$  与  $c$  十分接近, 故可借用 Pertosa 等人 [21] 的计算结果. 在 Pertosa 的计算结果中, 在价带顶附近存在三个态密度较大的峰, 峰与峰之间的间隔为 1.6 eV 和 1.5 eV. 将 Pertosa 作的态密度图 (图 7(b)) 与图 7(a) 和图 7(c) 比较, 可以发现  $4^\#$ — $6^\#$  样品大致可用 3 个 Gaussian 函数拟合, 这三个拟合函数分别代表了价带中不同的子带, 其中

靠近低能端的前两个与理论结果符合较好, 而高能端则相差较大. 这与文献 [17] 的报道相类似. 图 7(a) 中  $4^\#$  样品谱峰 A 与氧原子的态相关联, 而 B 和 C 则与 O<sub>2p</sub>—Ti<sub>3d</sub> 混合态相关联. 图 7(c) 中的  $8^\#$  样品谱峰则要复杂得多. 除存在 A, B, C 三个子谱带外, 在低能端接近费米能级处存在一个孤立的小峰, 而在高能端存在一个 D 和 E 谱带, 由于  $8^\#$  样品中 Co 颗粒的浓度较大, 故低能峰的孤立小峰可能与 Co 的 3d 电子态相关联, 而 D 谱带可能是由于 Co 颗粒表面电子与 BaTiO<sub>3</sub> 晶粒的表面发生了强耦合作用, 在晶体场作用下, 表面电子能级发生劈裂, 向高结合能附近移动, 形成 D 谱带和 E 谱带.

## 4. 结 论

综合图 1—图 5, 可得到如下结论: 当薄膜较薄时, BaTiO<sub>3</sub> 的结构受 Si(100)-1 × 1 表面的影响, BaTiO<sub>3</sub> 晶粒呈单取向,  $c$  轴垂直于衬底表面, 晶体呈扁长方形,  $a/c \approx 1.02$ . 这时若 BaTiO<sub>3</sub> 基体的结晶性较好, Co 颗粒浓度合适, 则 Co 颗粒呈长条状, 长边近平行, 且分布较均匀; 当薄膜较厚时, 由于 BaTiO<sub>3</sub> 在后续的生长过程中发生了晶格弛豫,  $a-c$  间差距缩小, 晶体呈近立方形,  $a/c = 1.0021$ — $1.0083$ , 同时存在明显的多择优取向现象.

Co:BaTiO<sub>3</sub> 的 UPS 谱表明, Co 颗粒浓度很小时, 对 BaTiO<sub>3</sub> 的价带结构影响不是很大, 或仪器检测不出其影响. 当 Co 颗粒浓度较大时, 不仅使得 Ba 的 5P<sub>1/2</sub> 峰猝灭, 而且使得 BaTiO<sub>3</sub> 的价带谱的形状发生了明显的改变, 使得谱带宽度增大, 谱带的亚结构变得复杂, 出现了带尾态, 同时出现了与 Co 的 3d 电子态相关联的谱峰. 这些结果表明, 嵌埋纳米 Co 颗粒的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜价带结构可用纳米 Co 颗粒的浓度来调制, 这将对电学和光学性质带来一定的影响.

- [1] Noguera C 1996 *Physics and chemistry at Oxide Surface* (Cambridge University Press, New York)
- [2] Schnbert J, Trithaveesak O, Petraru A, Jia C L, Uecker R, Reiche P, Schlom D G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3460
- [3] Auciello O, Scott J F, Ramesh R 1998 *Physics Today* **51**(7) 22
- [4] Tsurumi Takaaki, Ichikawa Tomoyoshi, Harigai Terukiyo, Kakemoto Hirofumi, Wada Satoshi 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2284
- [5] Petraru A, Schubert J, Schmid M, Buchal C 2002 *Appl. Phys.*

*Lett.* **81** 1375

- [6] Wang W T, Yang G, Chen Z H, Zhou Y L, Liu H B, Yang G Z 2002 *Chin. Phys.* **11** 1324
- [7] Wang W T, Chen Z H, Yang G, Guan D Y, Yang G Z, Zhou Y L, Lu H B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1983
- [8] Yuen K P, Law M F, Yu K W, Sheng P 1997 *Phys. Rev.* **E 56** R1322
- [9] Wu W D, He Y J, Wang F, Chen Z H, Tang Y J, Sun W G 2006

- J. Crystal Growth* **289** 408
- [ 10 ] Liu Y W , Zhang D F , Li C L , Zhou Y L , Cui D F , Zhu Y , Cheng Z H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 552 ( in Chinese ) [ 刘彦巍、张道范、李春苓、周岳亮、崔大复、朱 镛、陈正豪 1997 物理学报 **46** 552 ]
- [ 11 ] Wang W T , Yang G , Guan D Y , Wu W D , Chen Z H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 932 ( in Chinese ) [ 王伟田、杨 光、关东仪、吴卫东、陈正豪 2004 物理学报 **53** 932 ]
- [ 12 ] Zhang C , Wu W D , Chen Z H , Zhou Y L , Cheng X L , Yang X D , He Y J , Sun W G , Tang Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 982 ( in Chinese ) [ 张 超、吴卫东、陈正豪、周岳亮、程新路、杨向东、何英杰、孙卫国、唐永建 2005 物理学报 **54** 982 ]
- [ 13 ] Wei T , Yang G , Chen Z H , Zhou Y L , Lu H B , Yang G Z 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7242
- [ 14 ] Wu W D , Xu H , Wei S , Tang Y J , Chen Z H 2002 *High Power Laser and Particle Beams* **14** 873 ( in Chinese ) [ 吴卫东、许 华、魏 胜、唐永建、陈正豪 2002 强激光与粒子束 **14** 873 ]
- [ 15 ] Zhao T 1999 *The Ph. D Thesis* ( Institute of Physics CAS ) ( in Chinese ) [ 赵 彤 1999 博士论文( 中国科学院物理研究所 ) ]
- [ 16 ] Li C L 1999 *The Ph. D Thesis* ( Institute of Physics CAS ) ( in Chinese ) [ 李春苓 1999 博士论文( 中国科学院物理研究所 ) ]
- [ 17 ] Samantaray C .B. Sim Hyunjun , Hwang Hyunsang , Microelectronics J 2005 **36** 725
- [ 18 ] Diskunov S , Kotomin E A , Heifets E , Maier J , Eglitis R I , Borstel G 2005 *Surface Science* , **575** 75
- [ 19 ] Vosko S H , Wilk L , Nussaix M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [ 20 ] Huang H Z 2002 *Discussiuy on Surface Analysis and Its Applications in Materials Research* ( Scientific and Technological Publishing House ) First edition p201—209 ( in Chinese ) [ 黄惠忠 2002 论表面分析及其在材料研究中的应用( 科学技术出版社 )第( 1 )版第 201—209 页 ]
- [ 21 ] Pertosa P , Michel-Calenchini F M 1978 *Phys. Rev. B* , **11** 201

## Fabrication , microstructure and UPS spectra of Co : BaTiO<sub>3</sub>/S( 100 ) nano-composite films

Wu Wei-Dong<sup>1)†</sup> He Ying-Jie<sup>1)†</sup> Wang Feng<sup>1)†</sup> Zhan Yong-Jun<sup>2)†</sup> Bai Li<sup>2)</sup>  
Ju Xin<sup>4)†</sup> Chen Zheng-Hao<sup>2)†</sup> Tang Yong-Jian<sup>2)</sup> Sun Wei-Guo<sup>1)</sup> Pan Hai-Bin<sup>6)</sup>

1) *Institute of Atomic and Molecular , Sichuan University , Chengdu 610064 , China* )

2) *Centre of Laser Fusion Research CAEP , Mianwang 621900 , China* )

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

4) *Physics Department of Nanjin University , Nanjing 210093 , China* )

5) *Physics and Electric Information college , West China Normal University , Nanchong 637002 , China* )

6) *National Synchrotron Radiation Lab , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China* )

( Received 27 November 2006 ; revised manuscript received 21 May 2007 )

### Abstract

Co : BaTiO<sub>3</sub> nano-composite films were successfully fabricated by pulsed laser deposition on single crystal S( 100 ) surface. The micro-structure of the Co : BaTiO<sub>3</sub> nano-composite films with about 30 nm and 100 nm thicknesses were studied by X-ray diffraction( XRD ) and transmission electron microscopy ( TEM ). The Co : BaTiO<sub>3</sub> nano-composition films with the above thicknesses were unidirectionally prefer-oriented and polycrystalline , respectively. The atomic force microscopic( AFM ) analysis indicated that there were tetragonal crystal grains in the films of about 30 nm thickness. The valence band of the films were investigated by ultraviolet photoelectron spectroscopy( UPS ) in detail. The UPS spectra showed that density of electronic states ( DOS ) of the films with high concentration of Co grains were obviously different from that of bulk BaTiO<sub>3</sub> single crystal.

**Keywords** : BaTiO<sub>3</sub> , nano-composite films , UPS

**PACC** : 81151 , 7755