

文章编号: 1000-324X(2008)03-0553-04

## 脉冲激光沉积 $b$ 轴取向 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 薄膜的研究

王传彬<sup>1</sup>, 涂 溶<sup>2</sup>, 後藤孝<sup>2</sup>, 沈 强<sup>1</sup>, 张联盟<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 日本东北大学 金属材料研究所, 仙台 980-8577)

**摘 要:** 采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 在  $\text{MgO}(100)$  基片上制备了  $b$  轴取向的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜, 研究了基片温度 ( $T_{\text{sub}}$ )、氧分压 ( $P_{\text{O}_2}$ ) 等沉积工艺对薄膜结构的影响. 结果表明:  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的物相及取向性都随基片温度和氧分压的改变而变化, 薄膜呈现 (710) 或 (020) 取向生长, 最佳的 PLD 沉积条件为  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$  和  $P_{\text{O}_2}=12.5\text{Pa}$ . 在该条件下,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜表现出明显的  $b$  轴取向, 薄膜表面平整光滑, 结晶良好, 晶粒呈棒状交叉分布, 结合紧密.

**关 键 词:**  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜;  $b$  轴取向; 基片温度; 氧分压

**中图分类号:** TB43, TN384 **文献标识码:** A

## Preparation of $b$ -axis Oriented $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

WANG Chuan-Bin<sup>1</sup>, TU Rong<sup>2</sup>, GOTO Takashi<sup>2</sup>, SHEN Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Lian-Meng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070, China; 2. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

**Abstract:** A new kind of  $b$ -axis oriented  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin film was prepared on  $\text{MgO}(100)$  substrates by pulsed laser deposition. The effects of substrate temperature ( $T_{\text{sub}}$ ) and oxygen partial pressure ( $P_{\text{O}_2}$ ) on the crystal phase and preferred orientation were investigated. The  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin films exhibits (710) or (020) orientation, which depends on the substrate temperature and oxygen partial pressure. On the deposition condition of  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{O}_2}=12.5\text{Pa}$ , the  $b$ -axis oriented  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  film is successfully obtained. The film has a dense and smooth surface, showing an elongated granular texture.

**Key words:**  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin film;  $b$ -axis orientation; substrate temperature; oxygen partial pressure

## 1 引言

铁电薄膜具有良好的介电、压电、铁电、热释电、光电及非线性光学等特性, 在微电子、光电子、集成光学和微电子机械系统等领域有着广泛的应用<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 随着薄膜制备技术的发展, 各种体系和功能用途的铁电薄膜不断涌现, 其制备、结构、性能与应用已成为新材料研究的热点之一. 其中, 锆钛酸铅 [ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , PZT] 类铁电薄膜, 具有相对较高的介电常数和较大的剩余极化值, 不仅可以增大器件中电容的电容率, 更重要的是实现了存储器的非易失性, 因而有望作为铁电随机存储器 (FRAM) 的非挥发性存储介质材料<sup>[3,4]</sup>. 但是,

由于含铅, PZT 在制备和使用过程中, 都会给环境和人类健康带来很大的损害. 随着环境保护和社会可持续发展的需求, 迫切需要研发不含铅的、与环境友好的铁电薄膜新材料.

二钛酸钡 ( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ) 是一种新型的无铅铁电材料, 是  $\text{BaO-TiO}_2$  二元体系中的高温介稳相<sup>[5-7]</sup> (分解生成  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ), 所以采用常规方法很难制得纯相  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ . 近年来, 人们先后采用溶胶-凝胶、水热反应等方法合成了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粉末、纳米带材和微球<sup>[8-10]</sup>, 还通过浮熔 (Floating Zone, FZ) 方法制备了单晶块体, 并对  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶的介电和铁电性能进行了研究<sup>[11-13]</sup>. 研究表明,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶在  $b$  轴方向上的介电常数高达

收稿日期: 2007-07-17, 收到修改稿日期: 2007-09-10

基金项目: 武汉市青年科技晨光计划

作者简介: 王传彬 (1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: wangcb@whut.edu.cn

20,500(1 MHz), 523 K 时的剩余极化强度和矫顽电场分别为  $10.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $2.69\text{kV}/\text{cm}$ , 居里温度 ( $T_C$ ) 为 748K, 表现出良好的介电和铁电性能<sup>[12]</sup>. 但是, 目前关于  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的报道基本集中在块体, 特别是单晶材料的制备、结构与性能上, 对于  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜材料, 国内外还未见相关研究报道. 因此, 为满足铁电器件小型化、集成化发展的需要, 开展新型无铅  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的制备十分必要.

本工作采用脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD) 技术, 通过控制 PLD 工艺参数制备  $b$  轴取向的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜材料, 重点研究基片温度、氧分压等沉积条件对薄膜结构的影响.

## 2 实验与测试

采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜, 该技术在制备成分复杂的多元化合物特别是氧化物薄膜方面具有显著的优势. 它利用激光器产生的高功率脉冲激光束聚集作用于靶材表面, 使靶材表面产生高温及熔蚀, 并进一步产生高温高压等离子体, 等离子体定向局域膨胀发射并在基片上沉积而形成薄膜<sup>[14]</sup>.

PLD 实验中的靶材是采用熔炼方法得到的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  陶瓷块体<sup>[15]</sup>, 基片为  $\text{MgO}(100)$  单晶, 靶材与基片之间的距离为 50 mm. 实验中先将沉积室抽至高真空 ( $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ ), 然后通入一定压力的氧气, 再将基片加热到  $500\sim 700^\circ\text{C}$  后开始沉积. 沉积时间为 2h, 沉积薄膜的厚度约为  $200\sim 300\text{nm}$ . 采用 X 射线衍射 (Rigaku, RAD-2C) 和拉曼光谱 (Invia Raman Microscope) 分析薄膜的相组成, 利用扫描电镜 (JEOL SM-71010) 观察薄膜的表面形貌. 脉冲激光的参数和 PLD 沉积工艺列于表 1.

## 3 结果和讨论

为得到具有介电和铁电性的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜必须沿  $b$  轴方向择优生长<sup>[12,13]</sup>, 为此需要严格控制沉积工艺. 在脉冲激光沉积过程中, 基片温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 和氧分压 ( $P_{\text{O}_2}$ ) 是两个主要的工艺参数, 对沉积薄膜的物相、表面形貌、沉积速率和取向性等都有较大影响. 人们通过调整基片温度和氧分压, 已实现了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 、PZT 等铁电薄膜在不同方向的择优生长<sup>[16,17]</sup>. 为此, 本工作首先研究了不同基片温度和氧分压对  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的物相和取向性的影响.

图 1 是在 10Pa 氧分压、不同基片温度 ( $T_{\text{sub}}=600$ 、 $650$ 、 $700^\circ\text{C}$ ) 下沉积薄膜的 XRD 图谱. 可以看出, 在较低的沉积温度 ( $T_{\text{sub}}\leq(600^\circ\text{C})$ )

表 1 脉冲激光沉积  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的工艺参数  
Table 1 Deposition parameters for  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  film prepared by pulsed laser deposition

Deposition conditions	Parameters
Laser	Wave length:355nm Repetition rate:10Hz Pulse duration:15ns Energy density: $2\times 10^4\text{J}/\text{m}^2$
Target	$\text{BaTi}_2\text{O}_5$ pellet ( $\phi 20\text{mm}\times 3\text{mm}$ )
Substrate	$\text{MgO}(100)$ wafer ( $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ )
Substrate temperature ( $T_{\text{sub}}$ )	$500\sim 700^\circ\text{C}$
Oxygen partial pressure ( $P_{\text{O}_2}$ )	Vacuum-20Pa
Distance between target and substrate	50mm

下, 除  $\text{MgO}$  基片的 (200) 衍射峰外, 没有出现  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的特征衍射峰. 说明, 当沉积温度过低时, 难以得到  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜或得到的薄膜是非晶态的. 随着基片温度的升高, 开始出现  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的衍射峰, 而且除  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜和  $\text{MgO}$  基片的特征峰外, 没有观察到其它物相的衍射峰, 所以得到的薄膜都是纯相的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ . 当  $T_{\text{sub}}=650^\circ\text{C}$  时 (图 1(b)), 在 XRD 图谱中只出现了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的 (710) 衍射峰, 薄膜表现出 (710) 择优取向, 但其半高宽较大 ( $\text{FWHM}=0.95^\circ$ ), 说明  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的结晶性不够好. 继续提高基片温度到  $700^\circ\text{C}$  (图 1(c)), 除 (710) 峰外, 还出现了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  (020) 的衍射峰, 而且该衍射峰的强度较高、半高宽较窄 ( $\text{FWHM}=0.85^\circ$ ), 表现出明显的 (020) 即  $b$  轴择优取向. 由此可见, 通过提高基片温度, 不仅可改善  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的结晶性, 而且还能有效地控制其取向性.

图 2 是在基片温度固定 ( $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$ )、不同氧分压下沉积得到的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 XRD 图谱. 可以看出, 与基片温度的作用相似, 氧分压对  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的物相和取向性的影响也很大. 在真空环境或较低的氧分压 ( $P_{\text{O}_2}\leq 5\text{Pa}$ ) 下沉积薄膜, 只出现了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的 (710) 衍射峰. 当氧分压增大到 10Pa 时,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  (020) 衍射峰开始出现, 薄膜的择优取向也由 (710) 转变为 (020). 由此可见, 足够的氧气是实现  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜  $b$  轴取向的重要前提. 但是, 继续增加氧分压 ( $P_{\text{O}_2}=15\text{Pa}$ ) 后,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 (710) 取向又开始占主导地位. 同时, 在高氧分压气氛中, 由于过多氧分子对  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  羽辉粒子的碰

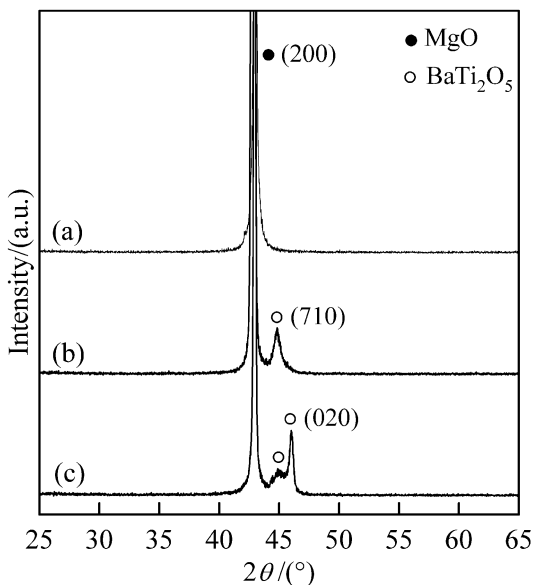


图 1 不同基片温度下沉积的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin films prepared at different substrate temperatures,  $P_{\text{O}_2}=10\text{Pa}$

(a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $650^\circ\text{C}$ ; (c)  $700^\circ\text{C}$

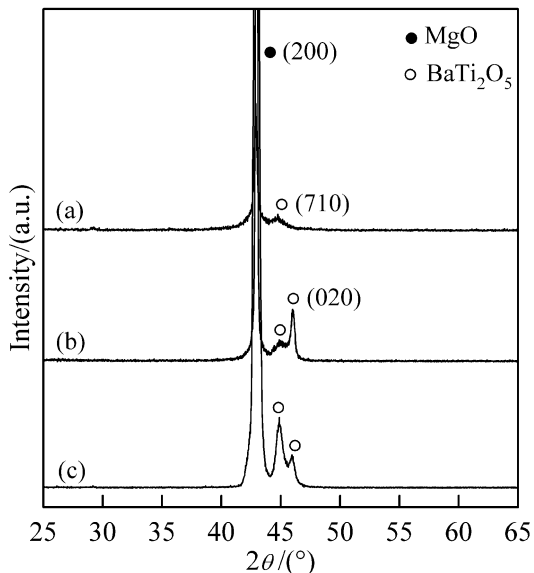


图 2 不同氧分压下沉积的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin films prepared at different oxygen partial pressures,  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$

(a)  $5\text{Pa}$ ; (b)  $10\text{Pa}$ ; (c)  $15\text{Pa}$

撞作用, 薄膜的沉积速率变小.

$\text{BaTi}_2\text{O}_5$  为单斜相结构, 其空间群为  $C2$ , 晶格常数分别为:  $a=1.6908\text{nm}$ ,  $b=0.3937\text{nm}$ ,  $c=0.9418\text{nm}$ ,  $\beta=103.12^\circ$ <sup>[18]</sup>. 从晶体结构来看,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的 (020)、(710) 晶面与  $\text{MgO}(200)$  晶面在面内的匹配性较好 (晶格不匹配率只有 0.39% 和 1%), 而且三者的面间距也很接近. 因此, 在  $\text{MgO}(100)$  基片上沉积的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜中, (020) 和 (710) 晶面均

较易形成, 表现在 XRD 图上就只出现了 (020) 和 (710) 的衍射峰. 另一方面, 在  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶胞的各晶面中, (020) 是最密原子堆积的晶面之一, 而 (710) 晶面的原子堆积密度较小. 一般来讲, 在薄膜制备过程中, 当沉积粒子的能量较大时, 具有较大的迁移率, 因而易形成原子密堆积的晶面; 反之, 则会优先生成原子堆积疏松的晶面<sup>[19,20]</sup>. 对 PLD 技术而言, 在高基片温度或低氧分压 (如  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=10\text{Pa}$ ) 环境中, 激光熔蚀的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  粒子都具有较高的能量, 因此较易形成具有较密原子堆积的 (020) 晶面; 而在低基片温度或高氧分压 (如  $T_{\text{sub}}=650^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=15\text{Pa}$ ) 条件下, 则会得到较疏松原子堆积的 (710) 晶面.

由此可见, 通过调节基片温度和氧分压, 能够有效控制  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的择优取向, 而要获得  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  铁电薄膜, 必须要实现薄膜在  $b$  轴方向即 (020) 晶面的取向生长. 本研究通过系列试验, 最终确定  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的适宜沉积条件为:  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}=12.5\text{Pa}$ . 图 3 是在该条件下沉积的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 XRD 图谱和 (020) 衍射峰的摇摆曲线. 可以看出,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜为  $b$  轴取向, 而且 (020) 取向峰的峰型尖锐 (半高宽  $\text{FWHM}=0.79^\circ$ ), 结晶良好.

图 4(a) 是利用 PLD 技术制备的  $b$  轴取向  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的拉曼光谱, 为便于比较,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  陶瓷的相应谱线分别标于图 4(b)~(d) 中, 图中各箭头处指示的是这些物质的特

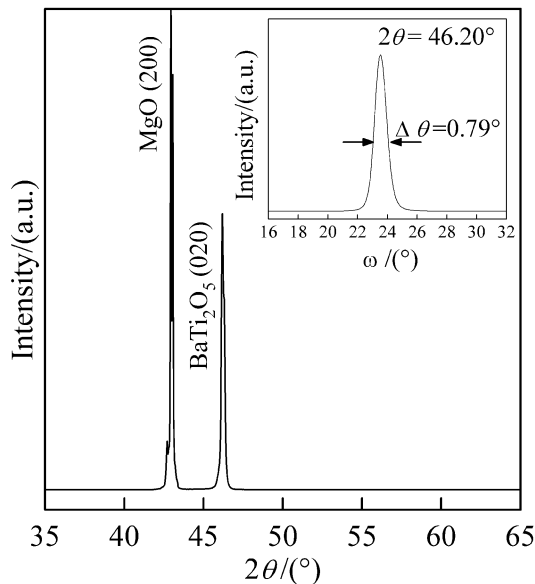


图 3  $b$  轴取向  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的 XRD 图谱和 (020) 取向峰的摇摆曲线

Fig. 3 XRD pattern of the  $b$ -axis oriented  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin film prepared at  $T_{\text{sub}}=700^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{O}_2}=12.5\text{Pa}$  (The insert shows the rocking curve of the  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  (020) peak)

征拉曼峰<sup>[21,22]</sup>. 从图中可以看出, 沉积的薄膜出现了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的两个标准拉曼峰 ( $344$  和  $589\text{cm}^{-1}$ ), 而且其它拉曼峰的位置和相对强度与  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  块体也较吻合. 此外,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜中也没有观察到  $\text{BaTiO}_3$  ( $515\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  ( $630\text{cm}^{-1}$ ) 的特征拉曼谱. 这进一步说明, 利用 PLD 制备的薄膜是纯相的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ , 而且薄膜没有发生分解, 这与 XRD 的测试结果相一致.

图 5 显示了  $b$  轴取向  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的表面形貌. 可以看出, 薄膜表面平整光滑 (平方根粗糙度为  $5.3\text{nm}$ ), 整体致密.  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶粒大小均匀, 长度约  $100\text{nm}$ , 宽度约  $50\text{nm}$ , 呈棒状交叉分布, 结合

紧密.

## 4 结论

1. 利用脉冲激光沉积技术, 在  $\text{MgO}(100)$  基片上制备了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜, 随基片温度和氧分压的变化, 薄膜表现出 (710) 或 (020) 择优取向.

2. 制备  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的最佳条件为基片温度  $700^\circ\text{C}$ 、氧分压  $12.5\text{Pa}$ . 在该条件下,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜表现出明显的  $b$  轴取向, 薄膜表面平整光滑, 结晶良好, 晶粒呈棒状交叉分布, 结合紧密.

## 参考文献

- [1] Scott J F, Dearaujo C. *Science*, 1989, **246** (4936): 1400–1405.
- [2] Sayer M, Sreenivas K. *Science*, 1990, **247** (4946): 1056–1060.
- [3] Evans J T. *IEEE Journal Solid State Circuits*, 1988, **23** (5): 1171–1185.
- [4] Lee J Y, Lee B S. *Materials Science and Engineering B*, 2001, **79** (1): 86–89.
- [5] OBryan H M, Thomson J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57** (12): 522–526.
- [6] Negas T, Roth R S, Parker H S, et al. *J. Solid State Chem.*, 1974, **9** (3): 297–307.
- [7] Ritter J J, Roth R S, Blendell J E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (2): 155–162.
- [8] Tangjuank S, Tunkasiri T. *Appl. Phys. A*, 2005, **81** (8): 1105–1107.
- [9] Xu Y, Huang G, Long H. *Materials Letters*, 2003, **57** (22–23): 3570–3573.
- [10] Wang L, Li G, Zhang Z. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41** (4): 842–846.
- [11] Akishige Y, Fukano K, Shigematsu H. *Journal of Electroceramics*, 2004, **13** (1–3): 561–565.
- [12] Akashi T, Iwata H, Goto T. *Mater. Trans.*, 2003, **44** (8): 1644–1646.
- [13] Akashi T, Iwata H, Goto T. *Mater. Trans.*, 2003, **44** (4): 802–804.
- [14] Ashfold M N, Claeysens F, Fuge G M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33** (1): 23–31.
- [15] Tu R, Goto T. *Materials Transactions*, 2006, **47** (12): 2898–2903.
- [16] Zhang J, Cui D F, Zhou Y L, et al. *Thin Solid Films*, 1996, **287** (1–2): 101–103.
- [17] Zhu X H, Chan H L, Choy C L, et al. *Appl. Phys. A*, 2005, **80** (3): 591–595.
- [18] Kimura T, Goto T, Yamane H, et al. *Acta Cryst. C*, 2003, **59** (12): i128–i130.
- [19] Wahl G, Metz C, Samoilenov S. *J. Phys. IV France*, 2001, **11** (Pr3): 835–846.
- [20] Tu R, Kimura T, Goto T. *Surface and Coating Technology*, 2004, **187** (2–3): 238–244.
- [21] Rossel M, Hoche H R, Leipner H S, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **380** (1): 157–162.
- [22] Hushur A, Kojima S. *Journal of the Korean Physical Society*, 2005, **46** (1): 86–89.

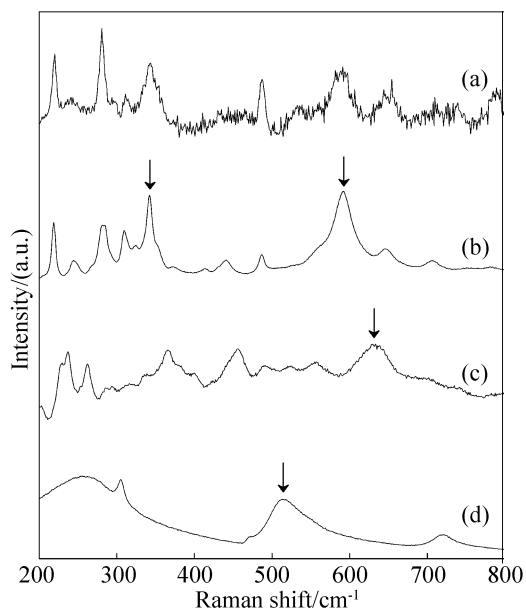


图 4  $b$  轴取向  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜和  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  块体的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of (a) the  $b$ -axis oriented  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin film prepared at  $T_{\text{sub}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 12.5\text{Pa}$  and (b)  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ , (c)  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , (d)  $\text{BaTiO}_3$  bulks

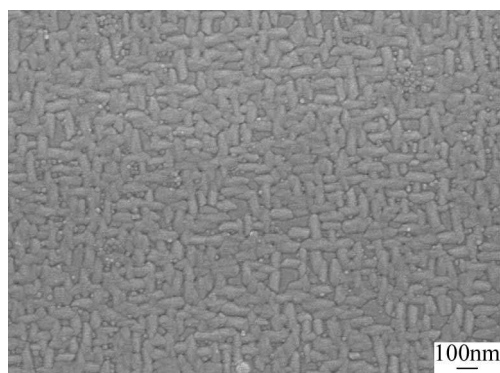


图 5  $b$  轴取向  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  薄膜的表面形貌

Fig. 5 SEM image of surface morphology of the  $b$ -axis oriented  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin film prepared at  $T_{\text{sub}} = 700^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{O}_2} = 12.5\text{Pa}$