

利用 LMBE 生长 BaTiO₃ 薄膜及其原位 光电子能谱测量^{*}

洪才浩 王嘉鸥 钱海杰 奎热西 董宇辉¹⁾

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100049)

摘要 利用激光分子束外延系统, 在 STO:Nb 衬底制备了高质量的 BaTiO₃ 单晶薄膜, 并在北京同步辐射站 4B9B 对其进行了原位的光电子能谱的测量. XPS 测量表明, 所生长的薄膜没有 Ti 离子变价. 实验中测得的价带谱与用 ab initio 方法计算的结果一致.

关键词 激光分子束外延 原位光电子能谱 RHEED

1 引言

由于很多钙钛型过渡金属氧化物 (ABO₃) 表现出超导性、金属绝缘体相变^[1]、庞磁阻^[2]等极具应用前景的物理特性, 近些年来得到了广泛研究. 这些物理特性与其电子结构密切相关, 而光电子能谱是电子结构研究的重要工具, 但是它对于样品质量要求高. 要得到样品电子结构详细特征, 样品必需为单晶, 表面清洁, 且有一定的导电性以消除荷电. 在非原位条件下制备的样品, 必需从大气条件下传入分析室, 其表面由于存在气体吸附, 故不能真实的反映样品的信息; 如果在真空下对此样品进行 Ar⁺ 轰击处理以去除吸附气体, 又容易造成样品表面上 O 出现空位, 可能使得样品表面部分过渡金属离子变价, 以及样品表面结构和化学组分发生变化.

激光分子束外延系统是制备高质量外延金属氧化物薄膜的主要装置. 在适当的条件下, 利用激光分子束外延装置能直接由烧结的多晶金属氧化物陶瓷生长出单晶薄膜. 与 MBE、磁控溅射和 MOCVD 等其它生长氧化物异质结构的方法相比有靶材加热能量密度高, 气压可调范围大, 装置简单等优点^[3]. 我们将激光分子束外延设备 (Laser-MBE) 和北京同步辐射 4B9B 光电子能谱实验站结合起来, 使之成为国内第一台能够对氧化物薄膜进行原位电子结构测量的实验装置.

BaTiO₃ 在 -80°C 到 0°C 为三方相, 0°C 到 120°C 为

具有正交相, 而在大于 120°C 时为顺电性的立方相. 在室温下四方结构的 BaTiO₃ 具有优秀的铁电性和非线性光学特性, 使其具有广阔的应用前景. 目前已经用其制成铁电动态随机存储器 (FEDRAM)、非线性光学原件和各种压电传感器. 本文将介绍首次利用 LMBE 装置生长出高质量的 BaTiO₃ 单晶薄膜, 以及对其行了原位光电子能谱测量的工作. 薄膜生长选用的衬底是具有导电性的 SrTiO₃:Nb (wt0.8%), Pm3m 结构, 晶格常数 $a = 3.905\text{\AA}$. 在 SrTiO₃:Nb(100) 面上进行外延生长 BaTiO₃ 时, 其与 SrTiO₃:Nb 衬底晶格匹配性好 (BaTiO₃:P4mm $a = b = 3.985\text{\AA}$), 失配比 -0.2%.

2 实验

激光分子束外延装置由主要由一台 Nd:YAG 固体激光器、激光扫描装置和一个外延生长腔组成. 激光器工作时可选 532nm, 355nm 和 266nm, 本文实验中采用的是 266nm 的波长. 激光器为大功率固体脉冲激光器, 输出能量可达 37mJ, 通过聚焦后能量密度达到 2.7J/cm². 所用 BaTiO₃ 靶材是通过 BaCO₃ 和 TiO₂ 固相反应合成. 固相反应合成过程分三步完成, 前两次反应温度为 1000°C, 共 36 小时, 最后烧结过程温度为 1300°C 时间为 24 小时. 最后合成的靶材与 BaTiO₃ 单晶的密度比约为 70%.

^{*} 国家自然科学基金(10074063, 10274084)资助

1) E-mail: dongyh@ihep.ac.cn

样品的生长过程用RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)装置来实时监测. SrTiO₃:Nb衬底先在 5×10^{-4} Pa氧气氛退火20—30min, RHEED图象上出现清晰的条纹, 然后利用计算机图AD转换系统来监视生长过程中RHEED强度的变化. 异质生长BaTiO₃薄膜时衬底温度为700°C, 氧气压强为 3×10^{-4} Pa, 激光器的脉冲频率为4Hz. 如图2中所示在此条件下, 生长BaTiO₃过程中观察到明显的RHEED振荡. 为消除薄膜缺氧, 在停止生长后, 将薄膜在温度600°C, 1atm的氧气氛的条件下退火30min.

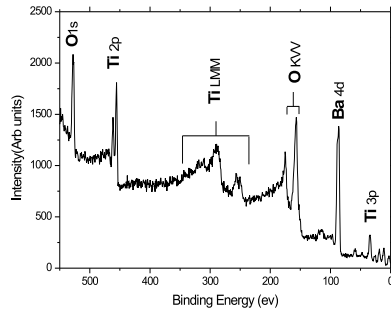


图 1 光子能量670eV时测得的BaTiO₃薄膜全谱

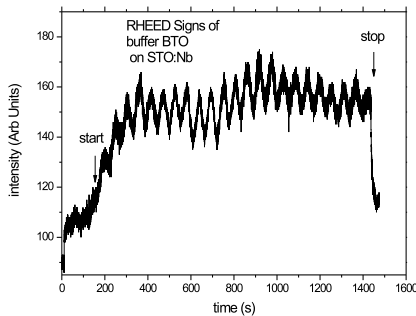


图 2 BaTiO₃薄膜生长时RHEED强度的振荡

样品原位测量在北京同步辐射装置4B9B光电子能谱实验站进行, 整个测量过程中样品保持为室温. 生长样品的外延室与制备室直接相联, 薄膜样品制备完成后, 可通过光电子能谱实验站的制备室传送到分析室进行测量. 制备室真空室的真空为 5×10^{-9} torr, 分析室为 8×10^{-10} torr, 能够保证样品在传送和测量过程中不受C, O等吸附污染. 图3和图4为在光子能量为670eV和200eV时测量得到BaTiO₃薄膜的能量分布曲线(EDCs). 电子能量分析器为WSV公司的HA150半球型角积分能量分析器, 测量样品时分析器入口轴线与样品表面约为90°夹角, 入射X射线与样品表面法线约为45°. 由金单晶4f峰测量得到系统电子能量分辨率在光子能量为670eV和200eV情况下, 分别为1.2eV和0.4eV. 所有光电子谱中结合能的零点为电子能量分析器的费米面. 在电子结构测量完成后,

将中样品从真空取出, 利用AFM进行了表面形貌表征. 并在北京同步辐射1W1A漫反射实验站进行了低角反射率的实验, 对样品的膜厚和表面粗糙度进行了测量.

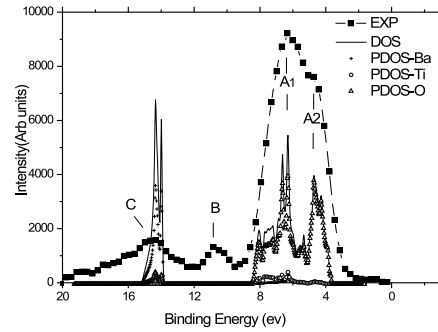


图 3 光子能量200eV时BaTiO₃薄膜的价带谱

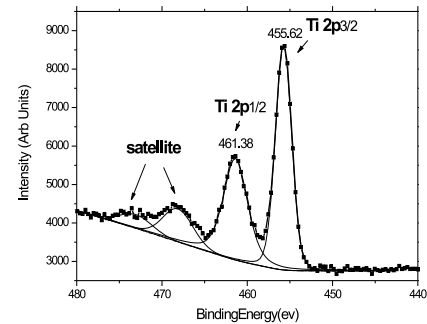


图 4 光子能量670eV时测量的Ti2p的XPS

3 结果与讨论

RHEED图象点的强度会随着反射面的粗糙度增加而出现衰减. 本实验中RHEED图象点强度出现规则的周期性振荡(图2), 表明外延薄膜的生长模式为Layer-by-layer的层状生长模式. 外延薄膜每完成一个单胞的生长, RHEED图象的强度就伴随着一个先衰减后增强的过程^[4]. 通过振荡周期可以计算出在此条件下薄膜的生长速度约为0.018Å/脉冲, 整个薄膜厚度为100Å. 生长完成后的BaTiO₃, 薄膜表面⟨100⟩方向的RHEED条纹清晰而且次级衍射条纹均匀对称说明样品表面十分平整. 利用反射率测量拟合得到的膜厚为98.7Å, 粗糙度约为10Å. 能过AFM测量在5(μm)×5(μm)的范围内样品的表面粗糙度为约5Å, 且没有看到明显的岛状结构. 这些结果表明我们所生长的BaTiO₃样品表面达到了原胞级的平整. 在图1XPS全谱中没有观察到明显的C1s. 图4为在光子能量670eV时Ti 2p的XPS, 图中Ti2p_{3/2}主峰和卫星峰为460.1eV和472.6eV, Ti2p_{1/2}主峰和卫星峰为465.8eV和478.6eV. 文献[5]中利用原位刮削

BaTiO₃单晶得到的测量值为Ti_{2p_{3/2}}主峰和卫星峰为459.0eV和472.1eV, Ti_{2p_{1/2}}主峰和卫星峰为464.6eV和477.6eV. 两者之间的偏差主要来自于单色器光子能量的偏移造成的. 文献[5]中两主峰之间和两卫星峰之间的结合能差分别为5.6eV和12.1eV, 本文中的实验值为5.7eV和12.4eV; 在仪器分辨率范围内吻合, 表明在此条件下制备的BaTiO₃薄膜Ti离子为+4价, 无明显的缺氧造成Ti⁺⁴变成Ti⁺³.

图3中价带谱扣除tougard背底后的主要由A, B, C 3个部分组成. 我们采用ab initio方法^[4]对价带态密度(DOS)进行了计算, 计算采用是全势线性缀加平面波方法(FPLAPW), 交换关联势采用采用LDA近似, . 计算中采用BaTiO₃的空间结构为ICSD数据库中室温下的衍射结果, 空间群为无对称中心的P4mm, $a = b = 3.985\text{\AA}$; $c = 4.02\text{\AA}$. 进行了能量优化后单胞内的原子占位为

	x	y	z
Ba	0	0	0.00974401
Ti	0.5	0.5	0.49836700
O ₁	0	0.5	0.52938535
O ₂	0.5	0.5	0.03907572

图3中的实线部分为经过0.002eV高斯展宽后计算得到的价带DOS以及BaTiO₃中各种元素的部分态密度(PDOS). 除B峰以外, 计算结果与实验基本相同. C主要由Ba 5p能级构成, A峰构成BaTiO₃的价带. 从能带理论来看, BaTiO₃为离子性绝缘体, 它的价带由

O的2P轨道组成, 八面体中Ti为+4价3d上没有电子占据, 其3d构成导带. 从我们计算的结果中看出, 价带中有7%为Ti的3d, 1%为Ba的5s, 这表明处在八面体顶位置角的O原子的2P和中心位置Ti的3d能级有弱的杂化作用, 形成了p-d杂化, A1为P-σ轨道的贡献, A2为P-π轨道的贡献.

B峰成因我们认为主要是吸附气体的C_{2s}造成的. 由于样品的传送和测量过程中真空室里保持着超高真空, 因而吸附气体的引入可能来自在BaTiO₃薄膜制备完成后, 在高氧压(1atm)下退火的过程. 在重复试验中, 我们发现如果增加退火时间B峰会变强, 与文献[6]的报道相同. 图3也可以看出C的吸附很弱, 因而C_{2s}在XPS全谱(图1)中没有明显的反映出来.

4 总结

我们利用LMBE系统, 制备出高质量的BaTiO₃单晶薄膜. 并在室温下对BaTiO₃薄膜进行了原位光电子能谱测量. Ti_{2p}的XPS谱表明在此条件下制备的BaTiO₃薄膜, 也没有观察到明显氧缺位而造成的Ti离子变价. 由于样品在高氧压进行了退火, 我们在价带谱中看到了弱的C_{2s}吸附峰. 表明以后在制膜进程中, 应在保证薄膜质量的情况下, 尽量以后通过减少退火时间来减少吸附对光电子谱测量的影响. 最后我们Ab-initio方法对BaTiO₃的DOS进行了计算, 计算结果与价带测量结果相符.

参考文献(References)

- 1 Masatoshi I, Fujimori A, Tokura Y. Metal-Insulator Transitions. Rev. Mod. Phys., 1998, **70**(4): 1039—1263
- 2 Dagotto E T H, Moreo A. Physics Reports, 2001, **344**: 1—153
- 3 Dubowski J J et al. Applied Physics Letters, 1985, **46**(11): 1081—1083
- 4 Neave J H et al. Applied Physics Letters, 1985, **47**(2): 100—102
- 5 Hudson R L K L T, Robey S W, Temple D et al. PRB, 1993, **16**(47): 10832
- 6 Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H et al. WIEN2K, an Augmented-Plane-Wave + Local Orbitals Program for Ab-Initio Calculation Program, Vienna University of Technology

Growth BaTiO₃ Film Using Laser-MBE and In-situ Measurement with Photoemission*

HONG Cai-Hao WANG Jia-Ou QIAN Hai-Jie K. Ibrham DONG Yu-Hui¹⁾

(Beijing Synchrotron Radiation Facility of Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract We have performed in-situ synchrotron radiation photoemission spectrum (SRPES) on a well-order surface of BaTiO₃ film fabricated with laser molecular beam epitaxy. The X-ray photoemission spectrum of Ti 2*p* indicate the Ti ion in BaTiO₃ film is Ti⁺⁴ and the epitaxy film is stoichiometric composition with less oxygen vacancies. We calculated the valence density of state of BaTiO₃ in ferroelectric phase with ab-initio code wien2k. The experiment spectrum is well consistent with our calculated result.

Key words laser-MBE, in-situ photoemission spectrum, RHEED

*Supported by NSFC (10074063, 10274084)

1) E-mail: dongyh@ihep.ac.cn