

Post-Annealed Effects on Surface Topography of $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ Epitaxial Thin Films

Jingwei Gu, Zhijie Shi*

The Department of Physics and the Photoelectric Energy, Suzhou University, Suzhou Jiangsu
Email: Insomnic_lady716@163.com

Received: Dec. 6th, 2015; accepted: Dec. 20th, 2015; published: Dec. 23rd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Epitaxial $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films were deposited on (001) SrTiO_3 substrates by pulsed laser deposition. The correlation between post-annealing, microstructure, surface topography and magnetic property was investigated. X-ray diffraction and Rutherford backscattering spectrometry measurements show that $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films have a cubic structure and are stoichiometric. The variation of lattice constant, roughness and bohr magneton are strongly correlated with the anneal temperature.

Keywords

$\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Film, Annealing Temperature, Surface Morphology

后退火对外延 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜表面形貌的影响

顾经纬, 史志界*

苏州大学, 物理与光电·能源学部, 江苏 苏州
Email: Insomnic_lady716@163.com

*通讯作者。

收稿日期: 2015年12月6日; 录用日期: 2015年12月20日; 发布日期: 2015年12月23日

摘要

本文利用脉冲激光沉积技术在(001)取向的 SrTiO_3 基片上制备了外延 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜。我们研究了后退火、微结构、表面形貌以及磁性质之间的关系。X射线衍射和卢瑟福背散射谱结果说明 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜具有立方结构且化学计量比与块材一致。同时还发现改变后退火温度可以有效的调控薄膜晶格常数、表面粗糙度以及饱和波尔磁子的大小。

关键词

$\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜生长, 后退火温度, 表面形貌

1. 引言

近年来, 由于材料制备技术的不断发展, 多功能氧化物薄膜在作为半导体材料、多铁性材料等领域受到了广泛的研究和应用[1] [2]。在氧化物材料中, 通过复合掺杂的钙钛矿(ABO_3)型氧化物尤为引人注目。 BaTiO_3 是一种被广泛研究的钙钛矿型铁电体, 其铁电机制以及相关性质已经有了相对成熟的研究[3] [4]。例如, 1994年 Hitoshi Tabata 等人就在 BaTiO_3 中掺杂 Sr 元素形成 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$, 对其铁电性以及介电进行了研究[3]。本文研究的材料是在 BaTiO_3 中掺杂 Eu 元素形成 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 。1978年, D. L. Janes 等人制备了 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品并证明了其具有铁磁、铁电性共存的性质[5]。2010年, K. Z. Rushchanskii 等人通过电偶极矩角度又证明了 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品的磁性为反铁磁性[6]。而对于 EBTO 薄膜样品的研究却比较少, 并且众所周知, 薄膜的表面形貌与其生长机理有密不可分的关系, 并且其表面粗糙程度会影响到样品的性能, 例如电学性能, 光学性能(反射, 吸收)等[7], 本文则旨在研究 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜生长工艺以及使用原子力显微镜(AFM)测试薄膜样品的表面形貌, 同时结合磁性测试, 来确定后退火以及退火温度对薄膜性质的影响。

2. 靶材制备及薄膜生长

我们使用的是固相反应法制备我们所需的 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 靶材。我们由两个步骤得到 EBTO 粉末: $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaTiO}_3$; $\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 2\text{BaTiO}_3 \rightarrow 4\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 。主要实验过程包括: 取料、配比、混合、预烧、研磨、压片和高温烧结。得到结晶性很好的, 没有杂相的 EBTO 靶材。

高质量薄膜的生长是进一步研究氧化物薄膜物性的前提和保障, 薄膜的沉积方法大致可以分为: 物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、非气相沉积。脉冲激光沉积(PLD)是一种已经成熟的制备薄膜的物理气相沉积方法[8] [9]。本文就是采用 PLD 的方法在(001)取向的 STO 基片上沉积 EBTO 薄膜, 薄膜制备条件如下: 沉积压强为 10^{-3} Pa; 衬底温度为 700°C ; 激光频率为 4 Hz; 激光能量为 250 mJ; 沉积时间为 30 min; 衬底与靶材间距约 4.5 cm。图 1(a)给出了氧压为 10^{-3} 、(001)取向的 STO 基片上生长的薄膜的 X 射线衍射(XRD) θ - 2θ 测试结果。从图中可以看出沉积的薄膜具有很好的结晶性和取向性, 除基片峰外, 只有 EBTO 的(001)到(003)的峰, 说明 EBTO 薄膜是 c 取向外延生长的。

为了进一步研究沉积薄膜的质量, 还对薄膜进行了卢瑟福背散射谱(RBS)测试来精确的测定薄膜中阳离子元素含量。图 2 给出的就是 EBTO 薄膜阳离子的 RBS 全谱测试结果, 很明显的看到了我们制备的薄膜中确实存在着 Eu、Ba 和 Ti 的元素峰, 通过 Rutherford Universal Manipulation Program (RUMP)法拟合,

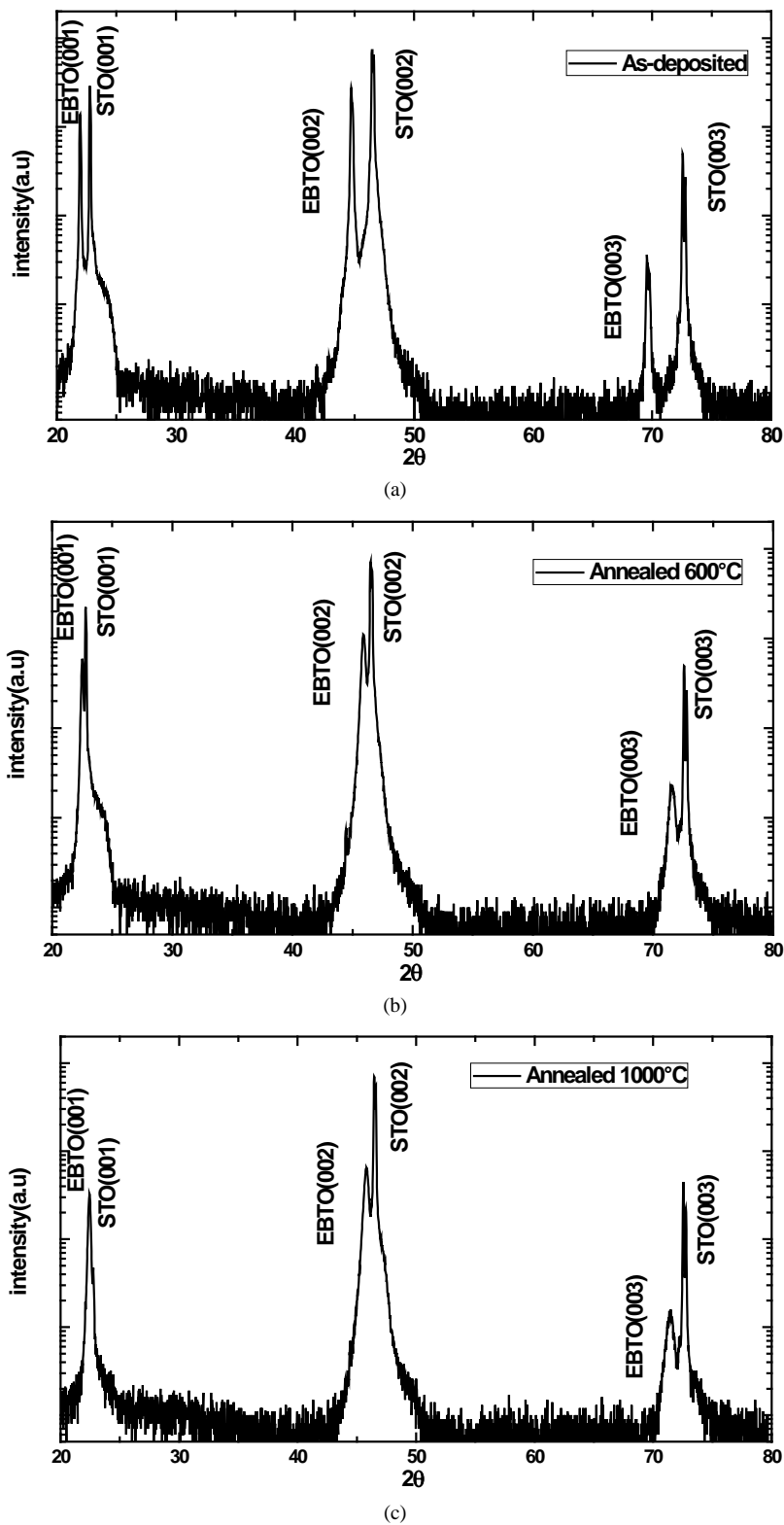


Figure 1. XRD θ - 2θ scans for EBTO thin films (a) as-deposited, (b) annealed at 600°C, and (c) annealed at 1000°C

图 1. $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜 XRD 测试图 (a) 原位生长, (b) 在 600°C 后退火, (c) 在 1000°C 后退火

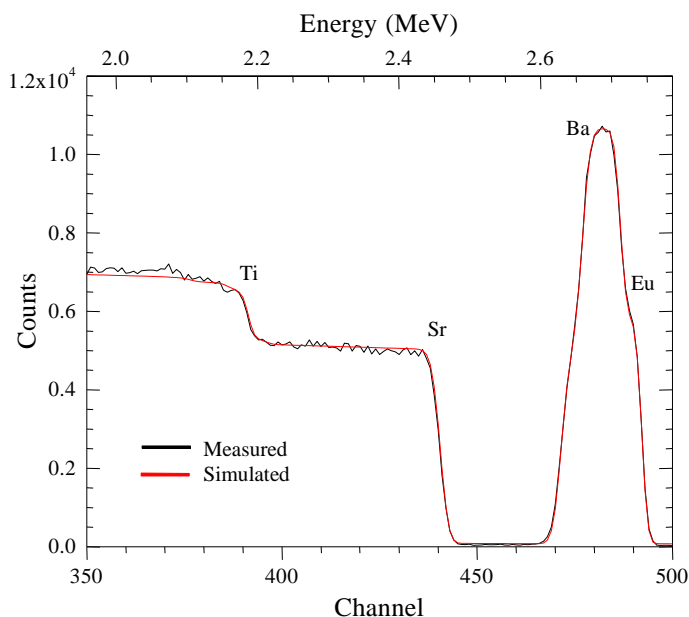


Figure 2. RBS scan of $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ film
图 2. $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜阳离子 RBS 光谱

可以看到测试数据(黑色曲线)和拟合数据(红色曲线)很一致,由此可以获得薄膜中 Eu, Ba 和 Ti 元素的面密度比,并通过计算得出薄膜中 $\text{Eu}:\text{Ba}:\text{Ti} = 1:1:2$ (实验误差为 5%)。说明其是符合化学计量比的,不存在成分偏析,与 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 块材成分一致,更进一步确信了我们沉积的薄膜质量。

3. 后退火对薄膜表面形貌的影响

我们对原位生长的薄膜进行了后退火处理,将 EBTO 薄膜放置在 95 vol% Ar + 5 vol% H_2 混合气氛的厢式炉中,分别在 600°C 和 1000°C 的温度下退火 10 个小时。退火后薄膜的 X 射线衍射(XRD) θ - 2θ 测试结果分别如图 1(b)和图 1(c)所示,从图中可以看出,退火后基片峰位置不变,而 EBTO 薄膜的(001)、(002)以及(003)的峰都向右偏移,计算后得原位生长的 EBTO 薄膜晶格常数为 4.0466 \AA , 600°C 和 1000°C 退火之后的晶格常数都变为 3.963 \AA 左右,与 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 块材的值(晶格常数 3.9642 \AA)基本一致,很明显的,退火之后薄膜的晶格常数变小,是释放掉用 PLD 制备薄膜时产生的不必要的内应力的原因。但晶格常数并没有随退火温度的改变而改变,可知其和退火温度之间并没有直接关系。

对于氧化物薄膜表面形貌的观测主要依靠的是扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及我使用的原子力显微镜(AFM)。而 EBTO 薄膜的导电性很差,使用 SEM 测试前必须在薄膜表面镀上金属膜,很容易覆盖薄膜表面的形貌特征;使用 TEM 之前会机械减薄薄膜样品,也不能很直接的观测薄膜表面。AFM 较于它们来说更加直接和方便,其测试模式分为:接触式、非接触式和轻敲式,这里我们使用的就是即不损伤样品表面有能保证测试分辨率的轻敲模式。之前,就已经有很多关于后退火对样品表面形貌影响的研究[10]-[12]。例如: TiO_2 薄膜在退火前后表面形貌就有很大的区别,后退火的温度不仅改变了其表面晶粒结构,随着温度的升高,样品表面均方根粗糙度(rms)也有明显的增加[13]。这里我们分别探究原位生长以及不同温度下退火样品的表面形貌,原位生长的薄膜表面较为平整,如图 3(a)中所示,只有少数突起的大颗粒,是在 PLD 沉积过程中产生的,但不影响整个表面的粗糙程度。图 3(b)是其对应的 3D 立体图,由图中可以看到除个别沉积的比较高的颗粒之外,其他颗粒最高达到约 1.39 nm 左右。经过 600°C 后退火之后的薄膜 AFM 平面和立体图如图 3(c)和图 3(d)所示,较于原位生长的样品,样品表面有明显的

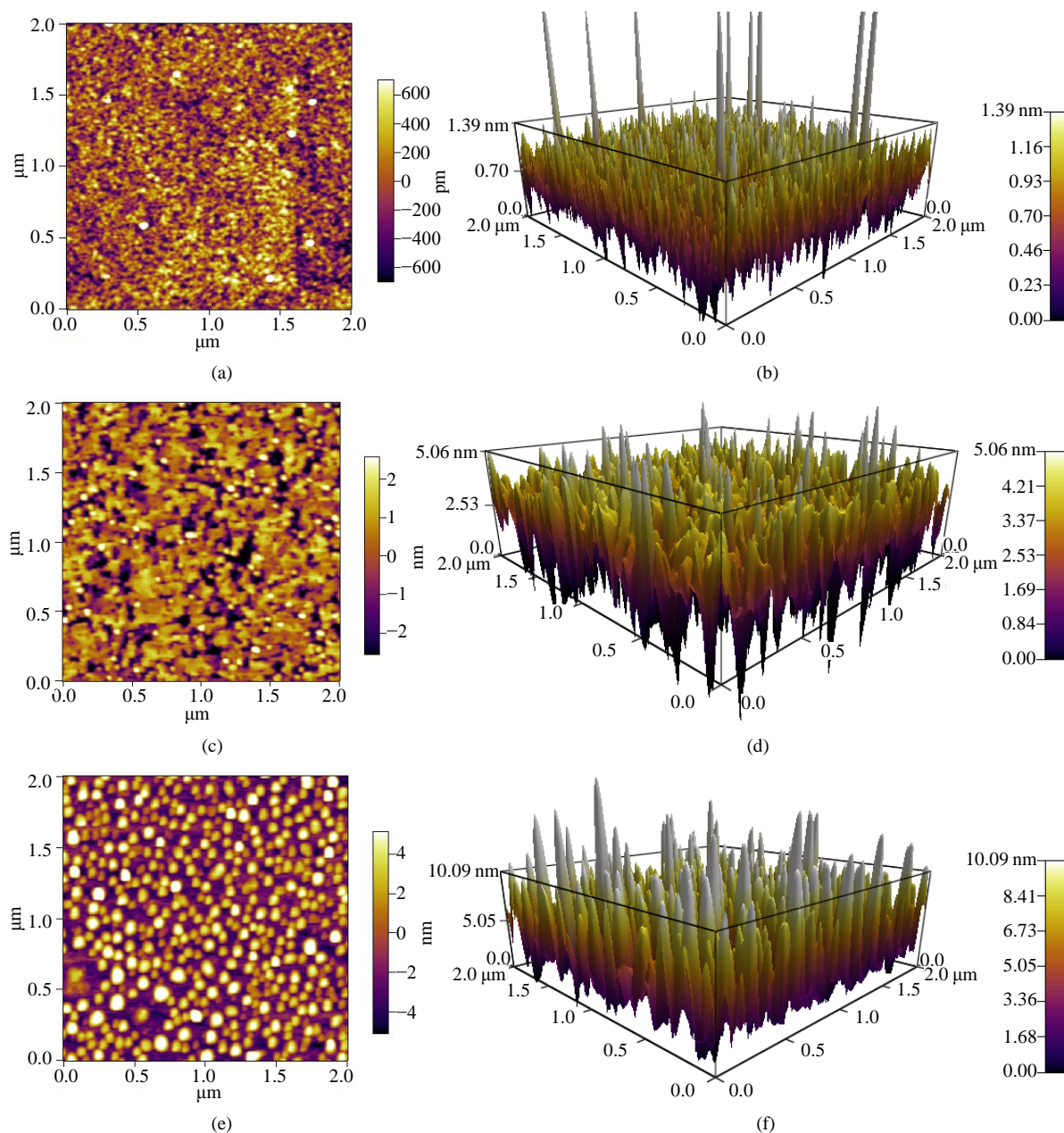


Figure 3. Surface morphologies by AFM of EuBaTiO_3 films: (a) Two-dimensional diagram of as-deposited film; (b) Three-dimensional diagram of as-deposited film; (c) Two-dimensional diagram of film annealed at 600°C ; (d) Three-dimensional diagram of film annealed at 600°C ; (e) Two-dimensional diagram of film annealed at 1000°C ; (f) Three-dimensional diagram of film annealed at 1000°C

图 3. EuBaTiO_3 薄膜的 AFM 图: (a) 原位生长薄膜的二维图; (b) 原位生长薄膜的三维图; (c) 600°C 退火后薄膜的二维图; (d) 600°C 退火后薄膜的三维图; (e) 1000°C 退火后薄膜的二维图; (f) 1000°C 退火后薄膜的三维图

突起和凹陷, 形成较小的团簇, 颗粒尺寸比原位生长的明显增大, 其高度达到约 5.06 nm 。经过更高温度 1000°C 退火之后的薄膜 AFM 平面和立体图如图 3(e) 和图 3(d) 所示, 从平面图中可以看到更大更多的亮斑出现, 形成了较大的团簇, 3D 图中也能看出更多更高的颗粒, 高度达到约 10.09 nm 。通过拟合计算, 原位生长以及 600°C 和 1000°C 退火后样品的表面均方根粗糙度(rms)如表 1 所示。原位生长 600°C 退火以及 1000°C 退火样品的 rms 值有明显的递增趋势。由此可见, 退火会使样品表面的粗糙程度增加, 表面晶体

Table 1. Root mean square roughness of $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ film
表 1. $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜样品表面均方根粗糙度(rms)

薄膜样品	原位生长	600℃退火	1000℃退火
表面均方根粗糙度	0.285 nm	1.233 nm	2.745 nm

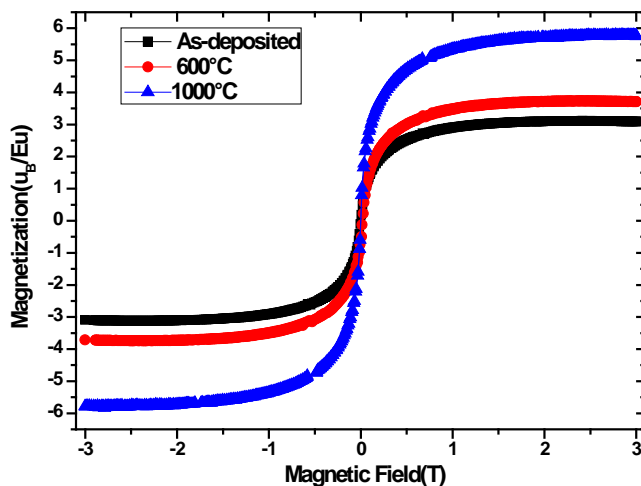


Figure 4. M-H curve of $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ films inside a large magnetic field

图 4. 大磁场下 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜 M-H 曲线

颗粒增大, 并且随着退火温度的升高, 样品表面粗糙程度会有增强趋势, 表面晶体颗粒则越大。这一特性将会进一步影响薄膜的其他性质, 例如薄膜的电学性质、光学性质等。

4. 薄膜磁性质测试

为了更进一步了解后退火以及后退火温度对 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜的影响, 我们利用磁性测量配件振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)测试薄膜的磁学性质, 得到了在 2 K 的低温下薄膜磁化强度随大磁场变化的关系, 如图 4 所示, 磁化强度曲线在小磁场下随着磁场的增加类线性增加, 接着在较大磁场下缓慢的达到饱和状态, 并且可以明显看到其饱和波尔磁子大小排列顺序为: 原位生长 < 600℃退火 < 1000℃退火, 饱和波尔磁子大小和热退火之间有很直接的联系。这里我们可以理解为: 在 Ar/H_2 混合气体的还原气氛中退火, 会增加薄膜中的氧空位, 并且猜测退火温度越高, 其氧空位含量越多, 造成薄膜矫顽场的变化, 从而导致薄膜饱和波尔磁子的逐渐增加。

5. 总结

本文使用固相反应法通过在 BaTiO_3 中掺杂 Eu 元素制得结晶性很好的、没有杂相存在的 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 靶材后, 利用脉冲激光沉积法制得 $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 外延薄膜, 从 XRD 图和 RBS 图中分析可得薄膜良好的外延性和结晶性, 以及薄膜中阳离子元素含量比符合 1:1:2 的比例。之后, 将薄膜放置在 Ar/H_2 氛围的厢式炉中退火十个小时, 退火温度分别为 600℃和 1000℃。通过 XRD 测试发现, 退火后的样品释放了其由于生长造成的内应力, 使其晶格常数变小, 达到和 EBTO 块材一致的晶格常数, 但退火温度对晶格常数的影响并不大。接着利用 AFM 测定了三个样品的表面形貌, 从其平面图以及三维图中, 都能很明显的观察到表面颗粒的明显变化, 即退火后以及随着退火温度的升高, 薄膜表面颗粒逐渐变大变高, 通过计算得出的表面均方根粗糙度(rms)也有明显的增加。后退火还对 EBTO 薄膜的磁性质有所影响, 随着退火温

度的增加, 薄膜中氧空位增加导致薄膜饱和波尔磁子的增加。所以我们可以通过调节后退火的工艺来得到薄膜不一样的表面形貌以及实现对磁性质的调控。

参考文献 (References)

- [1] Ramesh, R. and Schlom, D.G. (2008) Whither Oxide Electronics. *MRS Bulletin*, **32**, 1006-1014. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2008.220>
- [2] 刘俊明, 南策文. 多铁性十年回眸[J]. *Physics*, 2014(**43**): 88-98.
- [3] Tabata, H., Tanaka, H. and Kawai, T. (1994) Formation of Artificial BaTiO₃/SrTiO₃ Superlattices Using Pulsed Laser Deposition and Their Dielectric Properties. *Applied Physics Letters*, **65**, 1970-1972. <http://dx.doi.org/10.1063/1.112837>
- [4] Choi, K.J., Biegalski, M., Li, Y.L., Sharan, A., Schubert, J., Uecker, R., Reiche, P., Chen, Y.B., Pan, X.Q., Gopalan, V., Chen, L.Q., Schlom, D.G. and Eom, C.B. (2004) Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films. *Science*, **306**, 1005-1009. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1103218>
- [5] Janes, D.L., Bodnar, R.E. and Taylor, A.L. (1978) Europium Barium Titanate—A Magnetic Ferroelectric Compound. *Journal of Applied Physics*, **49**, 1452. <http://dx.doi.org/10.1063/1.324974>
- [6] Goian, V., Kamba, S., Nuzhnyy, D., Vanek, P., Kempa, M., Bovtun, V., Knizek, K., Prokleska, J., Borodavka, F., Ledinsky, M. and Gregora, I. (2011) Dielectric, Magnetic and Structural Properties of Novel Multiferroic Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃ Ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, Article ID: 025904. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/2/025904>
- [7] Lee, N.E., Cahill, D.G. and Greene, J.E. (1996) Surface Roughening during Low-Temperature Si Epitaxial Growth on Singular vs Vicinal Si(001) Substrates. *Physical Review*, **B53**, 7876-7879. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.7876>
- [8] Blamire, M.G., MacManus-Driscoll, J.L., Mathur, N.D. and Barber, Z.H. (2009) The Materials Science of Functional Oxide Thin Films. *Advanced Materials*, **21**, 3827. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200900947>
- [9] 吴自勤, 王兵. 薄膜的制备方法[M]//薄膜生长. 2001: 320-353.
- [10] Venkatachalam, S., Iida, Y. and Kanno, Y. (2008) Preparation and Characterization of Al Doped ZnO Thin Films by PLD. *Superlattice Microst*, **44**, 127-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2008.03.006>
- [11] Guillen-Cervantes, A., Rivera-Alvarez, Z., Lopez-Lopez, M., Lopez-Luna, E. and Hernandez-Calderon, I. (2000) GaAs Surface Oxide Desorption by Annealing in Ultra High Vacuum. *Thin Solid Films*, **373**, 159-163. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01126-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01126-3)
- [12] Xu, X.L., Guo, C.G., Qi, Z.M., Liu, H.T., Xu, J., Shi, C.S., Chong, C., Huang, W.H., Zhou, Y.J. and Xu, C.M. (2002) Annealing Effect for Surface Morphology and Luminescence of ZnO Film on Silicon. *Chemical Physics Letter*, **364**, 57-63. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01281-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01281-2)
- [13] Martin, N., Rousselot, C., Rondot, D., Palmino, F. and Mercier, R. (1997) Microstructure Modification of Amorphous Titanium Oxide Thin Films during Annealing Treatment. *Thin Solid Films*, **300**, 113-121. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09510-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09510-7)