

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

稀土掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜的介电及发光性能

余 岛^{1,2} 刘 茜^{1,*} 刘庆峰¹¹ 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以钛酸锶钡和稀土氧化物粉末靶为靶材, 用离子束溅射法在 MgO(100)和 Si(100)基片上组合制备了不同掺杂浓度的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Re}$ (BST:Re)薄膜样品阵列. 沉积得到的多层无定形薄膜经低温扩散、高温晶化, 形成 BST:Re 多晶薄膜. 以扫描近场微波显微镜测定 BST:Re/MgO(Re=Er, Eu, Pr/Al)样品的介电常数, 研究掺杂种类及掺杂浓度对 BST 薄膜介电常数的影响. 结果表明, 稀土离子的适量掺杂使 BST 薄膜介电常数有所提高, 其中, Er^{3+} 和 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度分别为 4.5%及 5.7%(原子分数)左右时, 介电常数值达到最高. 而共掺杂 Pr^{3+} 和 Al^{3+} 的样品则在 $n(\text{Al}):n(\text{Pr})$ 为 4-8 之间介电性能最佳. 另外, 测量了 BST:Re/Si(Re=Er, Eu)样品的光致发光谱, 发现 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 在 BST 薄膜样品中的发光猝灭浓度分别为 4.20%和 8.95%(原子分数).

关键词: 钛酸锶钡; 稀土掺杂; 介电; 发光; 组合材料芯片

中图分类号: O644

Dielectric and Luminescent Properties of Rare Earth-Doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Thin Films

YU Dao^{1,2} LIU Qian^{1,*} LIU Qing-Feng¹

¹State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China; ²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3:\text{Re}$ (BST:Re) thin films were synthesized by ion beam sputtering deposition. MgO(100) and Si(100) substrates were used for different measure requirements. The as-deposited multilayer films were transformed into polycrystalline films after two-step annealing-diffusion at lower temperature and crystallization at higher temperature. The dielectric constants of BST:Re/MgO(Re=Er, Eu, Pr/Al) samples were determined by a scanning tip microwave near-field microscopy. The results indicated that the dopings of appropriate amount of rare earth ions improved the dielectric constants, where the optimal doping concentrations of Er^{3+} and Eu^{3+} ions were around 4.5% and 5.7%(atom fraction), respectively. The samples co-doped with Pr^{3+} and Al^{3+} got an optimum performance under 4-8 of Al/Pr molar ratio. We also investigated the photoluminescence properties of BST:Re/Si (Re=Er, Eu) samples. The luminescent quenching concentrations of Er^{3+} and Eu^{3+} ions doped in BST thin films were 4.20% and 8.95%(atom fraction), respectively.

Key Words: Barium strontium titanate; Rare earth-doped; Dielectric; Luminescence; Combinatorial materials chip

组合材料芯片技术是近年来发展起来的一种新型的材料研究方法. 经过合理的设计, 能够并行制

备、处理并快速表征大量的样品. 不仅能够快速、可靠地获得材料性能数据并进行比较, 而且可以形成

Received: November 2, 2007; Revised: December 19, 2007; Published on Web: February 27, 2008.

*Corresponding author. Email: qianliu@sunm.shnc.ac.cn; Tel: +8621-52412612

详细的材料组分-结构-性能的关联数据库. 自 1995 年组合材料芯片技术首次在无机材料领域成功应用以来, 先后在发光、磁性、微波介质等材料的优化筛选中取得了显著的效果^[1-3]. 该技术也成为材料研究领域的一个热点.

钛酸锶钡(Ba,Sr)TiO₃(BST)介电薄膜材料具有高介电常数, 低漏电流以及居里温度随 Ba/Sr 比可调的特性, 很有希望用于动态随机存储器、热释电探测器、微波可调器件、相阵天线、场致发光显示器等, 具有广阔的应用前景. 对于该体系的研究工作主要集中在掺杂改性等对材料介电性能的影响方面^[4-6]. 已报道的研究工作中, 多利用 Mg²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Bi³⁺、Sc³⁺等离子 B 位受主掺杂来降低薄膜中氧空位的浓度; 也有少量研究利用稀土离子掺杂大幅度降低介电损耗^[7], 或抑制晶粒生长, 并改善材料介电常数的稳定性^[8].

20 世纪六、七十年代, 曾对稀土离子掺杂的 BaTiO₃ 及其它钙钛矿结构氧化物的发光性能进行过一些研究, 比较有代表性的工作是 Makishima 工作组^[9,10]对 Sm³⁺、Pr³⁺、Eu³⁺或 Tb³⁺等离子掺杂的 BaTiO₃ 及 SrTiO₃ 体系中的光谱及振动结构的研究. 接下来的一段时期, 由于该类材料的发光强度不足以满足应用要求, 相关的研究几乎中止. 而近些年来, 又出现了一些关于稀土离子掺杂的 BST 材料的发光性能的研究报道, 文献[11,12]报道了 Er³⁺、Eu³⁺等离子在 BST 粉末和陶瓷中的发光现象, Kuo 等^[13]的工作则研究了 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃:Eu 薄膜的发光与热处理温度和掺杂浓度的关系.

稀土离子的发光性能与 BST 的介电性能相结合, 使得这一传统材料有望成为新型的高光学增益的波导材料^[14]. 考虑到 BST 是 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 形成的固溶体, 其居里温度随 Sr 含量的变化呈线性变化, 以及稀土离子易于固溶的双重特点, 稀土掺杂 BST 的电性质和光学性质应该可以在较宽的范围内调节以满足不同的应用背景. 然而对于稀土离子

在 BST 材料中的发光性能以及对 BST 的介电性能的影响尚未有系统的研究报道. Lewis 等^[15]的研究表明, 稀土离子掺杂在钙钛矿结构中, 可能同时进入 A 位及 B 位. 本文采用组合材料芯片技术, 利用多靶材离子束溅射沉积设备在同一基片上集成制备了不同稀土掺杂、不同掺杂浓度的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃:Re(BST:Re)薄膜样品, 研究了稀土(Er、Eu、Pr/Al)离子及其掺杂浓度对样品发光和介电性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

BST 复合靶材制备原料为 BaCO₃(AR)、SrCO₃(AR, 上海振欣试剂厂产品)、TiO₂(CP)(国药集团上海化学试剂公司产品)粉体.

氧化物靶材采用 Er₂O₃(GR)、Pr₆O₁₁(CP)、Eu₂O₃(GR)(上海跃龙化工厂产品)以及 Al₂O₃(GR)(国药集团化学试剂有限公司产品)粉体制得.

1.2 靶材的制备

首先将化学计量比的 BaCO₃、SrCO₃、TiO₂ 球磨混匀, 并在 1000 °C 合成 BST 粉体. 经预处理的 BST 及稀土氧化物粉料分别加入粘合剂造粒成 40-60 目粉体, 干压成型得到直径为 7.62 cm 的圆片状素胚. 素胚经 600 °C/10 h 和 1300 °C/4 h 热处理得到靶材.

1.3 BST:Re 薄膜样品的制备

样品采用掩膜定位技术辅助的离子束溅射薄膜沉积方法制备. 实验使用 3 cm 卡夫曼离子源作为激发源, 工作气体为高纯 Ar 气, 真空室背底真空度高于 10⁻⁵ Pa. 针对不同性能表征的需要, 同一基片上样品数有 8×8(MgO(100)基片)和 4×4(Si(100)基片)两种, 样品的空间定位则通过不同图案的物理掩膜和两个精密步进马达控制的移动挡板来实现, 以控制样品的组分变化和掺杂浓度变化.

实验样品的顺序沉积工艺采取 BST/Re_xO_y/BST 交替的多层夹心结构, 如图 1(a)所示, 单层厚度不超过 50 nm. 下面以 8×8 样品为例说明浓度梯度变化

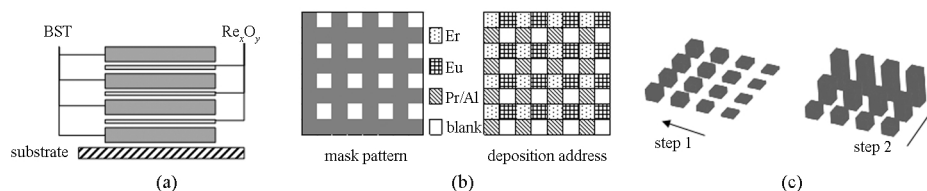


图 1 BST:Re 样品顺序沉积示意图

Fig.1 Schematic diagrams of BST:Re sample deposition

- a) sandwich construction of the as-deposited film; b) deposition address of different components (Re_xO_y) on the substrate; c) gradient layer of Re_xO_y deposited with shutter moving

样品的沉积过程. 图 1(b)为通过旋转掩膜实现在基片的不同位置沉积不同成分, 所得单个样品尺寸为 $2.5\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$; 如图 1(c)所示, 逐步地移动单侧挡板得到沿一个方向上的浓度梯度变化, 然后将基片旋转 90° , 再进行一次梯度沉积, 共可得到 16 种浓度变化的 64 个沉积样品.

沉积好的多层膜样品的热处理工艺分两步进行, 在第一步热处理过程中, 温度从室温缓慢升至 400°C , 在空气或氧气气氛下保温 120 h, 以保证多层膜组分在薄膜纵向方向的均匀扩散; 第二步为 O_2 气氛下 700°C 处理 2 h, 以形成良好结晶相薄膜. 这种两步热处理工艺能够避免中间相的形成, 保证高质量晶态膜的获得.

1.4 薄膜样品的表征

采用日本理学 Rigaku 的 D/Max 2550V 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$, 40 kV, 50 mA)对薄膜晶相进行分析. 采用扫描近场微波显微镜测定介电常数. 样品的荧光发射谱采用美国 Perkin Elmer 的 LS55 荧光光谱仪测定, 激发光源为氙灯.

2 结果与讨论

2.1 BST:Re 薄膜的相结构

图 2 为 BST:Re 薄膜的 XRD 图谱, 可以看出, 薄膜在 $\text{MgO}(100)$ 基片上呈高度(200)晶面取向, 而在 $\text{Si}(100)$ 基片上呈(110)取向. 初始非晶薄膜的结晶是在衬底材料的诱发下非均相成核外延生长而成, 其晶面取向主要由结晶温度和晶相的匹配情况决定. 高取向的结晶薄膜对介电性能有利, 而对发光强度影响不大.

2.2 稀土离子的掺杂对介电常数的影响

利用扫描微波近场显微镜在 2 GHz 下测定样品介电性能, 薄膜厚度为 $0.56\text{ }\mu\text{m}$, 计算得出各样品相对于空白样品的介电常数数值^[16]. 掺杂 Er、Eu、Pr/

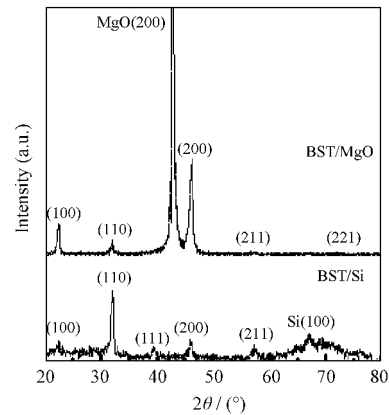


图 2 BST 薄膜在不同衬底上的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of BST thin films deposited on different substrates

Al 的样品介电常数数据分别列于图 3(a-c). 可以看出, 几种稀土离子的适量掺杂均使薄膜的介电常数有所提高, 其中, Er^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的最佳掺杂浓度分别约为 4.5% 及 5.7% (原子分数) 时, 介电常数达到峰值; 而共掺杂 Al^{3+} 和 Pr^{3+} 的样品则在共掺 $n(\text{Al}):n(\text{Pr})$ 为 4-8 之间得到最优的介电性能.

通常相对介电常数(ϵ)可用单位体积的极化强度(P)来解释. 根据 Prude 理论, $P=NaE_i$, 其中 N 为单位体积内粒子数; a 为极化率; E_i 为作用在极化粒子上的有效电场. 对于钙钛矿型晶体, 处在氧八面体间隙中的高价小半径钛离子对极化起着关键性的作用. 而处于 A 位的离子, 通过晶格结构对钛、氧离子之间的相互作用产生影响. 钛离子在电场下产生位移, 并对氧离子产生作用, 使其电子云发生强烈的变形, 而氧离子的极化又增强了钛离子的有效电场, 使其产生更强烈的位移^[17]. 对于常温下处于立方相的 BST 薄膜, 介电常数主要取决于与电场方向一致的 Ti—O 链上 O^{2-} 离子外层电子的位移极化和 Ti^{4+} 离子的位移极化.

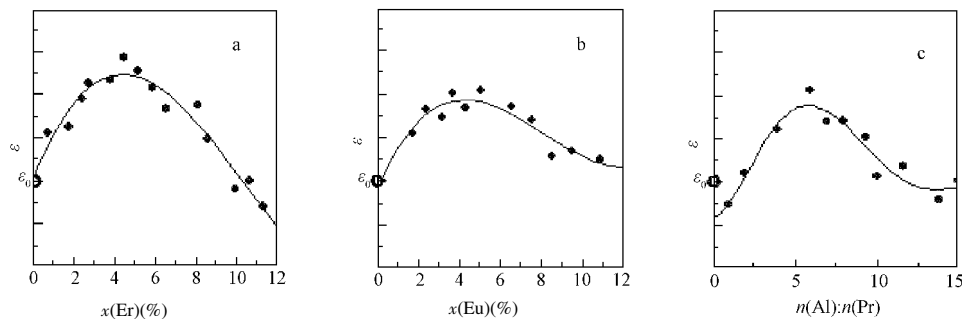


图 3 BST:Re/MgO 样品的介电常数

Fig.3 Dielectric constants of BST:Re/MgO thin films

ϵ : microwave dielectric properties, ϵ_0 : value of BST without doping; test frequency: 2 GHz

表 1 离子半径(r)及电负性数据
Table 1 Ionic radius (r) and electronegativity

	r / nm		Pauling electronegativity
	six-coordination	twelve-coordination	
Ba ²⁺	0.134	0.151	0.89
Sr ²⁺	0.112	0.127	0.95
Ti ⁴⁺	0.068	—	1.54
O ²⁻	0.132	—	3.44
Pr ³⁺	0.101	0.125	1.13
Pr ⁴⁺	0.090	—	1.13
Er ³⁺	0.088	0.116	1.24
Eu ³⁺	0.095	0.122	1.20
Al ³⁺	0.051	—	1.61

表 1 列出了各相关离子半径(Shanon 半径)的数据. 如引言中提到, 稀土离子可能进入钙钛矿结构的 A 位及 B 位. 从稀土离子的发射光谱来看, Er³⁺、Eu³⁺、Pr³⁺三种稀土离子在 BST 中的发光峰均有一定程度的分裂, 亦表明稀土离子在 BST 基质中的晶格环境不止一种. 图 4 列出了 BST:Re 粉末样品发射光谱的局部放大图, 柠檬酸-硝酸盐法制得^[18], 较薄膜样品更明显看出发光峰分裂情况. 从离子半径数

据来看, 应以 A 位取代为主. 对于 A 位取代, 在掺杂量较小时, 晶胞体积的减小使单位体积内粒子数增加, 以及小的稀土离子半径给了 Ti—O 八面体体积膨胀的空间, 使 Ti⁴⁺的位移极化增强; 过量掺杂时, A 空位的增加导致单位极化率减小, 介电常数降低. 这与文献[19]中 La³⁺在钨镁酸铅中掺杂得到的结果相一致. 对于 B 位取代, 稀土离子则是以大半径、低价态取代, 适量的 B 位协同取代可以平衡稀土离子进入 A 位引起的电荷失衡, 但由于半径差别较大, 掺杂引起晶格畸变可使材料介电性能恶化^[20]. 相对于 Eu³⁺来说, Er³⁺半径较小, 在掺杂浓度较低时, Er³⁺对改善薄膜的介电常数比较明显; 而在掺杂过量的情况下, Er³⁺离子对介电性能的负面影响也更为明显. 而 Pr³⁺属于变价离子, 相对高价态、小半径的 Pr⁴⁺容易进入 B 位, 引发晶格缺陷. 而 Al³⁺的共掺杂, 可以抑制晶格的畸变, 同时对 Pr³⁺取代 A 位离子引起的电荷失衡起补偿作用, 因此调整 Pr/Al 共掺比在一定范围内可以得到较好的介电性能.

2.3 Eu³⁺、Er³⁺在 BST 薄膜中的发光行为

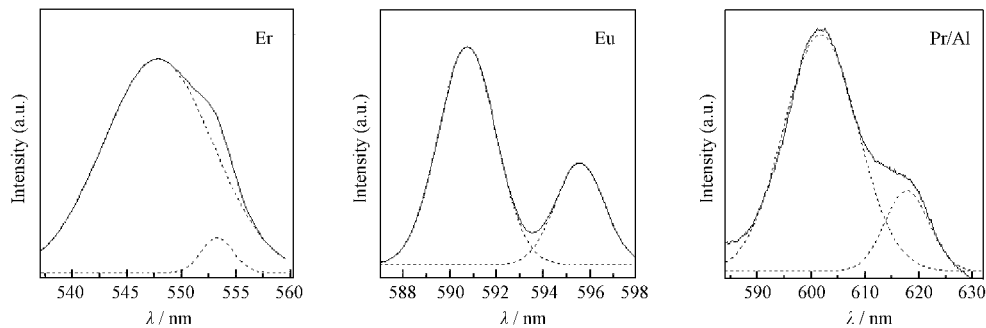


图 4 BST:Re 粉末样品主发光峰的分裂情况

Fig.4 Splitting of main PL peaks of BST:Re powders

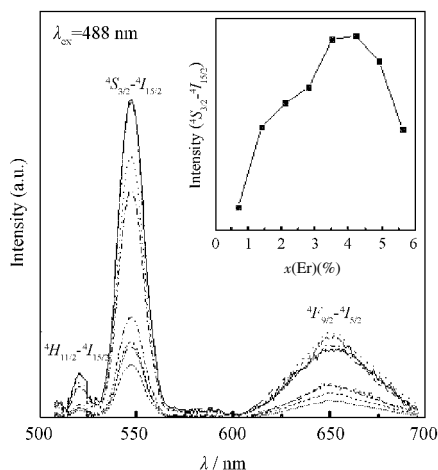


图 5 BST:Er/Si 薄膜样品的发射光谱

Fig.5 Emission spectra of BST:Er/Si samples

Inset is the effect of Er³⁺ concentration on the intensity.

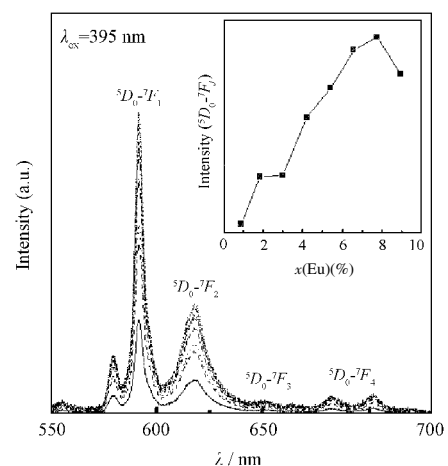


图 6 BST:Eu/Si 薄膜样品的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of BST:Eu/Si samples

Inset is the effect of Eu³⁺ concentration on the intensity.

图 5 为 BST:Er 在 488 nm 激发光下的发射光谱, 在 530、550 和 650 nm 处可观察到三个发光峰, 分别对应于 4H 、 4S 、 4F 能级到基态能级的跃迁^[11]. 将 ${}^4S_{3/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ 所对应发光峰的积分面积作为参数, 以考察不同 Er^{3+} 离子掺杂浓度下的发光强度, 得出如插图所示的关系曲线. 可以看出, 在浓度 $x(\text{Er})$ 为 4.20% 时, 发光强度达到最强.

图 6 为 BST:Eu 在 395 nm 激发光下的发射光谱, 主发光峰位于 591 nm 处. 各发光峰分别对应于 5D_0 - 7F_j 各能级的跃迁, 与 Eu^{3+} 在 SrTiO_3 中的发光峰位置基本一致^[21]. 以 600 nm 附近的一组发光峰积分面积总和作为参数, 作发光强度与掺杂浓度的关系曲线(插图), 可以看出, 掺杂浓度 $x(\text{Eu})$ 为 8.95% 时, 发光强度最强.

3 结 论

本文采用组合材料芯片技术, 制备了 BST:Re (Re=Er、Eu、Pr/Al) 薄膜, 并对不同浓度的 Er、Eu、Pr 等稀土离子在 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 晶格中的取代情况及由此产生对材料介电性能的影响进行了研究. 结果表明, 介电常数随掺杂浓度变化而变化, 其中 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 的掺杂浓度分别在 4.5% 及 5.7% (原子分数) 左右时得到较高的介电常数, 而过量掺杂使介电常数减小; Al 和 Pr 共掺杂的情况下则应保持 Al/Pr 掺杂比在 4-8 之间得到最优的介电性能. 同时, Er^{3+} 、 Eu^{3+} 在 BST 晶格中的发光行为表现在: 主发光峰分别在 550 nm ($\lambda_{\text{ex}}=488$ nm) 及 591 nm ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm) 处. 以发射峰积分面积为参数, 得到发光强度对应掺杂浓度的曲线, 并得出 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 在 BST 薄膜中的发光猝灭浓度分别为 4.20% 和 8.95% (质量分数).

稀土离子掺杂的钛酸锶钡样品, 同时具有优良的介电和发光性能. 在一定范围内, 可以选择不同种类和浓度的稀土离子进行掺杂, 得到特定的介电性能及发光强度, 以满足不同的应用背景.

References

1 Sano, H.; Matsumoto, T.; Matsumoto, Y.; Koinuma, H. *Appl. Phys.*

- Lett.*, **2005**, **86**: 021104
- 2 Zhao, X. R.; Okazaki, N.; Konishi, Y.; Akahane, K.; Kuang, Z.; Ishibashi, T.; Sato, K.; Koinuma, H.; Hasegawa, T. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **223**: 73
- 3 Wang, Z. Y.; Kelly, M. A.; Shen, Z. X.; Wang, G.; Xiang, X. D.; Wetzel, J. T. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**(2): 808
- 4 Lee, S. Y.; Tseng, T. Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **80**(10): 1797
- 5 Cole, M. W.; Hubbard, C.; Ngo, E.; Ervin, M.; Wood, M.; Geyer, R. G. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**(1): 475
- 6 Chang, H.; Xiang, X. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**(8): 1165
- 7 Qian, J.; Hu, M. Z.; Gu, H. S. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2007**, **35**(1): 41 [钱 俊, 胡明哲, 顾豪爽. 硅酸盐学报, **2007**, **35**(1): 41]
- 8 Gao, F.; Liu, X. C.; Zhao, M.; Liu, J. J.; Tian, C. S. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **2007**, **25**(1): 59 [高峰, 刘向春, 赵 鸣, 刘佳曦, 田长生. 中国稀土学报, **2007**, **25**(1): 59]
- 9 Makishima, S.; Yamamoto, H.; Tomotsu, T.; Shionoya, S. *J. Phys. Soc. Japan.*, **1965**, **20**(12): 2147
- 10 Yamamoto, H.; Makishima, S.; Shionoya, S. *J. Phys. Soc. Japan.*, **1967**, **23**(6): 1321
- 11 Shen, C.; Liu, Q.; Liu, Q. F. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, **111**: 31
- 12 Samantaray, C. B.; Nanda, M. L.; Bhattacharya, D.; Ray, S. K.; Achary, H. N. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**: 2299
- 13 Kuo, S. Y.; Chen, C. S.; Tseng, T. Y.; Chang, S. C.; Hsieh, W. F. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**(4): 1868
- 14 Kramer, K. W.; Gudel, H. U.; Schwartz, R. N. *Phys. Rev.*, **1997**, **56** (21): 13830
- 15 Lewis, G. V.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem. Solids*, **1986**, **47**: 89
- 16 Gao, C.; Xiang, X. D.; Wu, Z. Q. *Physics*, **1999**, **28**(10): 630 [高 琛, 项晓东, 吴自勤. 物理, **1999**, **28**(10): 630]
- 17 Meng, Z. Y.; Yao, X. Theoretical basis of dielectric. Beijing: National Defense Industry Press. 1980: 78 [孟中岩, 姚 熹. 电介质理论基础. 北京: 国防工业出版社, 1980: 78]
- 18 Shen, C.; Liu, Q. F.; Liu, Q. *J. Inorg. Mater.*, **2004**, **19**(3): 681 [沈 彩, 刘庆峰, 刘 茜, 无机材料学报, **2004**, **19**(3): 681]
- 19 Gao, H. B.; Wang, X. W.; Bian, J. J. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2004**, **32**(1): 1 [高洪波, 王晓武, 卞建江. 硅酸盐学报, **2004**, **32**(1): 1]
- 20 Bian, J. J.; Zhong, Y. G.; Wang, X. W.; Wang, H. *Mater. Rev.*, **2000**, **14**: 155 [卞建江, 钟永贵, 王晓武, 王 鸿. 材料导报, **2000**, **14**: 155]
- 21 Battisha, I. K.; Speghini, A.; Polizzi, S.; Agnoli, F.; Bettinelli, M. *Mater. Lett.*, **2002**, **57**: 183