

文章编号: 1000-7032(2012)10-1074-04

钛酸锶钡薄膜的室温光学性能研究

高永进, 赵丽丽*, 张智翔, 廖付友, 朱红丹

(西北大学 信息科学与技术学院, 陕西 西安 710127)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ 薄膜, 研究了不同退火温度下样品的物相结构、薄膜的光致发光性能和光学透过率。结果表明: 室温下非晶钛酸锶钡薄膜在蓝光激发下具有明显的发光现象, 发光波长范围是 500 ~ 650 nm, 峰值在 525 nm 附近。延长非晶态薄膜的退火时间能够显著提高样品的发光强度, 且发光强度随薄膜厚度增加而增大。晶态薄膜有微弱的发光现象。透射谱测试结果表明, 钛酸锶钡薄膜在可见光范围内具有良好的光学透过率。

关键词: 铁电薄膜; $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$; 光致发光; 非晶薄膜; 光学透过率

中图分类号: O734.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123310.1074

Optical Properties of $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ Film at Room Temperature

GAO Yong-jin, ZHAO Li-li*, ZHANG Zhi-xiang, LIAO Fu-you, ZHU Hong-dan

*(School of Information Science and Technology, Northwest University, Xi'an 710127, China)*** Corresponding Author, E-mail: zhao_lili1109@163.com*

Abstract: $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ thin film was prepared by sol-gel process. The phase structure, photoluminescence properties and optical transmittance of the films annealed at different temperature were studied respectively. The results show that a strong photoluminescence phenomenon can be observed under blue light excited at room temperature. The emission band is from 500 nm to 650 nm, and the peak is about 525 nm. An enhanced intensity of photoluminescence property was measured by increasing the anneal time for amorphous films. Moreover, the photoluminescence intensity also increases with the film thickness. A weak photoluminescence peak was observed in crystalline film. In addition, both the crystalline and amorphous films have good optical transmittance in the visible light region.

Key words: ferroelectric film; $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$; photoluminescence; amorphous film; optical transmittance

1 引 言

钛酸锶钡铁电材料具有良好的铁电、压电、光电以及非线性光学特性, 在随机存储器、微波器件和光波导器件方面都有广阔的应用前景。之前的研究主要集中在电学性能方面^[1-3], 而光学性能,

尤其是光致发光行为的研究报道甚少。

非晶铁电材料的光致发光研究报道始于 2000 年, 巴西的研究人员报道了 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 等非晶的室温光致发光现象, 并对非晶的发光行为和发光机理进行了探讨^[4-7]。晶态铁电薄膜的研究主要集中在稀土掺杂薄膜的光致发光

收稿日期: 2012-07-09; 修订日期: 2012-08-23

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金项目(08JK462); 陕西省科技厅自然科学基金项目(SJ08-ZT04)资助项目

作者简介: 高永进(1987-), 男, 陕西宝鸡人, 主要从事发光薄膜和发光器件的研究。

E-mail: gyj_1987@163.com

方面,除此之外,近年来,Shosuke Mochizuk 等^[8]发现钛酸锶单晶在 15 ~ 297 K 温度范围内具有光致发光现象;Kan 等^[9]利用 Ar 离子轰击钛酸锶单晶表面,使其在室温下出现了强烈的蓝光发射。由此铁电晶态薄膜及非晶薄膜的发光机理引起了人们的强烈兴趣。同时,铁电薄膜具有大电光系数和相对较低的光学损耗。彭静等^[10]对非晶态钛酸锶钡薄膜光学常数进行了详细研究,发现其具有较大的光学带隙能和折射率,在可见光区的消光系数仅在 10^{-3} 数量级,良好的光学常数是其在集成光学及发光器件方面应用的基础。但是截至目前,铁电薄膜的光致发光机理仍不能得到很好的解释,还需要对铁电薄膜的光学性能进行深入研究。钛酸锶钡铁电薄膜光致发光行为的研究将为该材料在集成光学及发光器件方面的应用提供理论和实验基础。

本文采用溶胶-凝胶法分别在硅衬底和石英衬底上制备了 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ 薄膜,研究了薄膜的物相结构、光学透过率和光致发光特性。

2 实 验

采用分析纯乙酸钡、乙酸锶、钛酸丁酯为原料,按照 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ 的比例称取乙酸锶和乙酸钡,并溶于适量的乙二醇甲醚中,搅拌至完全溶解,形成锶钡前驱液。称量等比例的钛酸丁酯,加入乙二醇甲醚和冰醋酸形成钛前驱液,并与锶钡前驱液混合后加入适量乙酰丙酮,不断搅拌至形成稳定透明的溶液。最后,用冰醋酸稀释至 0.3 mol/L,并在室温下静置 2 ~ 3 天后,分别以 (111) 单晶硅和石英作为基底,用旋涂法制备薄膜。薄膜的热处理温度分别为 350 °C 和 800 °C,热处理时间为 40 min。

采用日本理学 D/max-3C 型 X 衍射仪 (XRD) 对薄膜样品进行物相分析,用 Horiba Fluoro Max 4 型荧光光谱仪对薄膜进行荧光光谱测试,采用 AQUILA NKD-8000 测量薄膜厚度,用岛津 UV-3150 型紫外-可见-近红外光谱仪在 200 ~ 900 nm 波长范围内测试薄膜的透光谱。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的物相结构

实验采用 X 射线衍射对不同温度退火的薄膜进行了物相分析,XRD 谱如图 1 所示。由图可

见,除衬底 Si (111) 峰外,350 °C 退火后的样品 XRD 谱中没有明显的衍射峰存在,说明此时薄膜为非晶态;800 °C 退火后,薄膜样品的主相为晶态钛酸锶钡,存在少量的杂相。

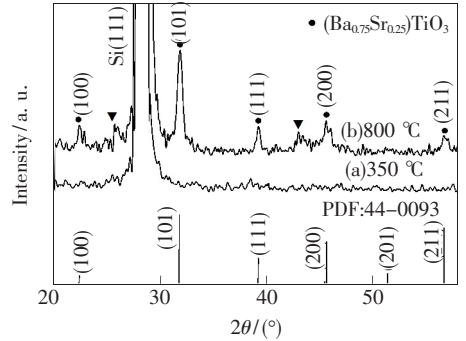


图 1 不同退火温度下薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of films annealed at different temperature

3.2 发光性能及光学透过率

对不同温度退火后的薄膜样品进行荧光光谱测试,选择激发波长为 450 nm,结果如图 2 所示。可见,室温下经 350 °C 热处理的薄膜存在明显的宽谱发射带,在 500 ~ 600 nm 范围内发出强烈的黄绿可见光,发射谱的峰值位于 525 nm (2.35 eV) 处,远小于钛酸锶钡的禁带宽度 (3.2 ~ 3.6 eV)^[11]。室温下非晶钛酸锶钡的光致发光现象源于结构的无序性,由于钛酸锶钡结构无序导致 Ti 原子发生了移动,使得六重配位结构的 $[\text{TiO}_6]$ 变成了五重配位的 $[\text{TiO}_5]$ 群簇, $[\text{TiO}_6]$ 的畸变导致结构的对称性被破坏,在能带中引入了缺陷态,激发态的电子-空穴对形成多光子复合,进而导致了宽的光谱发射带出现^[12]。非晶钛酸锶钡结构的无序也会导致其能带尾部发生局域化,形成能带尾,使其禁带宽度变小,这也可能是导致其光致发光的原因之一。从图 2 还可以看到,800 °C 热

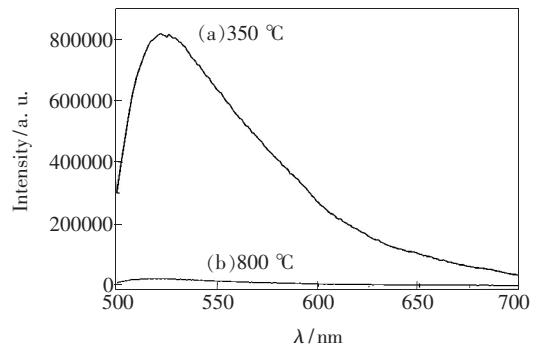


图 2 不同温度退火后薄膜的 PL 光谱

Fig. 2 PL spectra of films annealed at different temperature

处理后的薄膜存在微弱的发光现象,其强度远小于 350 °C 退火的样品。彭静等发现处于结晶态的钛酸锶钡无发光现象^[13]。作者认为,图 2 中晶态样品的发光是由于薄膜中存在少量杂质所致。杂质引入了缺陷中心,这些缺陷在禁带中形成局域能级^[14],局域能级起到了复合中心的作用,处于激发态的电子-空穴发生辐射复合放出光子。这种发光机制在 Kan 等^[9]的实验中也有体现。

图 3 是 350 °C 退火的样品在不同保温时间下的荧光光谱图。从图中可以看出,不同保温时间样品的发光光谱形状基本一致,但保温 120 min 的样品的发光强度大于保温 40 min 的样品,这一规律与文献[4]相吻合。P. S. Pizani 等也通过延长钛酸钡样品的保温时间使样品的发光强度大幅提高。这是由于延长保温时间能够促进化学反应的发生,增加了样品中非晶态 ($\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$) TiO_3 的含量。

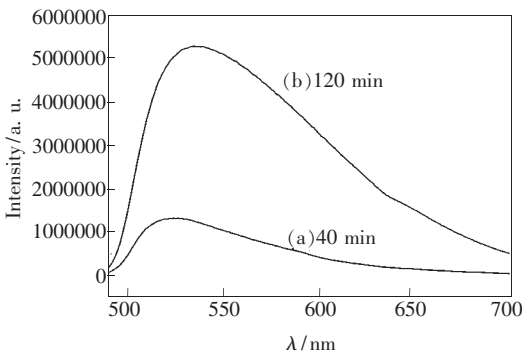


图 3 不同保温时间非晶薄膜的 PL 光谱

Fig. 3 PL spectra of amorphous films after annealed different time

非晶薄膜的发光强度和薄膜的厚度也有关系。图 4 为不同厚度的非晶态 ($\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$) TiO_3 薄膜的 PL 光谱,从图中可见,不同厚度的非晶薄膜的发光光谱形状、峰值几乎不变,而发光强度则随着薄膜厚度的增加略有增大。这主要是由于随着薄膜厚度的增加,非晶态 ($\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$) TiO_3 的量也会增加,在光激发下,发生复合的电子空穴对也增加,因此测得的发光强度也随之增大。

光透过率也是一些光学器件的重要参数之一。实验测试了石英衬底上不同退火温度薄膜的透过率,薄膜厚度约为 160 nm,如图 5 所示。可以看到,不同温度退火的钛酸锶钡薄膜在低于 300 nm 时均呈现强烈的光吸收,透过率在该区域很低,但在可见光范围,晶态及非晶的钛酸锶钡薄

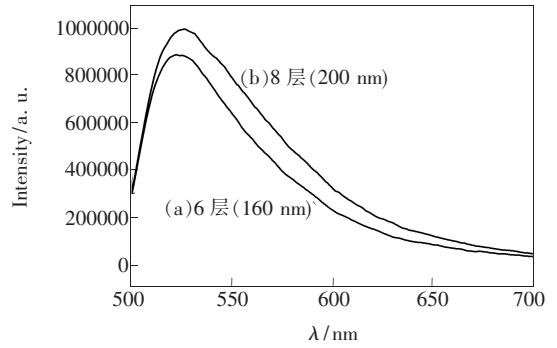


图 4 不同厚度的非晶态薄膜的 PL 光谱

Fig. 4 PL spectra of amorphous films with different thickness

膜的透过率都超过了 70%,晶态薄膜的透过率略微低于非晶薄膜。可见光区域的高透过率为铁电薄膜在集成光学器件方面的应用提供了基本保障。

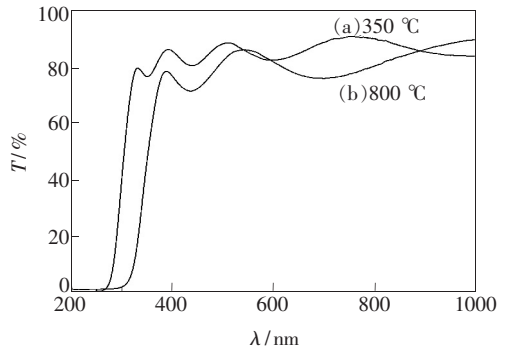


图 5 不同退火温度下薄膜的光学透过率

Fig. 5 Transmittance spectra of films annealed at different temperature

结合之前的讨论,可以将钛酸锶钡在蓝光激发下具有强烈黄绿波段发射谱这一特性应用于白光 LED 方面,芯片发出的蓝光与薄膜发出的黄绿光结合形成白光,并可以通过薄膜的掺杂改性等手段来提高其发光品质与效率。相比于传统的 YAG 荧光粉^[15-16],铁电薄膜能在较低温度下形成,而且在可见光范围内表现出较高的透过率,这使得铁电薄膜在 LED 领域应用中存在潜在的优势。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法分别制备了晶态和非晶的 ($\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$) TiO_3 薄膜。室温下,晶态及非晶钛酸锶钡薄膜均呈现出光致发光现象,非晶薄膜的发光强度远远强于晶态薄膜。在 450 nm 波长激发下,非晶薄膜在波长 500 ~ 650 nm 范围内有强

的光致发光现象, 发射光谱峰值位于 525 nm, 长时间的保温能提高其光致发光强度, 且增加非晶薄膜的厚度可以提高其发光强度。同时, 在 500 ~

650 nm 范围, 晶态 BST 也表现出微弱的发光现象。钛酸锶钡的光致发光行为与其结构的无序性和内部缺陷有着密切关系。

参 考 文 献:

- [1] Scott J F. Applications of modern ferroelectrics [J]. *Science*, 2007, 315(5814):954-959.
- [2] Kong L B, Li S, Zhang T S, *et al.* Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55(8):840-893.
- [3] Suhermann P H, Jackson T J, Koutsonas Y, *et al.* On-wafer microwave characterization of ferroelectric thin film phase shifters [C]// Microwave Symposium Digest, 2004 IEEE MTT-S International, Fort Worth, USA: IEEE, 2004, 1: 265-268.
- [4] Pizani P S, Leite E R, Pontes F M, *et al.* Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6):824-826.
- [5] Leite E R, Paris E C, Pontes F M, *et al.* The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(6):1175-1178.
- [6] Orhan E, Pontes F M, Pinheiro C D, *et al.* Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12):2337-2340.
- [7] Szczancoski J C, Cavalcante L S, Badapanda T, *et al.* Structure and optical properties of [Ba_{1-x}Y_{2x/3}](Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(7):1160-1167.
- [8] Mochizuki S, Fujishiro F, Minami S, *et al.* Photoluminescence and reversible photo-induced spectral change of SrTiO₃ [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2005, 17(6):923-948.
- [9] Kan D, Terashima T, Kanda R, *et al.* Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃ [J]. *Nature Materials*, 2005, 4:816-819.
- [10] Peng J, Xu Z M, Wang S B, *et al.* Metal organic decomposition technique and optical properties of amorphous Ba_{0.7}Sr_{0.3}-TiO₃ thin films [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2011, 60(5):057702-1-6 (in Chinese).
- [11] Roy S C, Sharma G L, Bhatnagar M C. Large blue shift in the optical band-gap of sol-gel derived Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films [J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(5):243-247.
- [12] Souza A E, Silva R A, Santos G T A, *et al.* Order-disorder degree of self-assembled clusters: Influence on photoluminescence emission and morphology of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ nanocrystals [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 514(4-6):301-306.
- [13] Peng J, Fu Y H, Xu Z M, *et al.* Room temperature photoluminescence properties of (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ thin films [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology* (华中科技大学学报), 2009, 37(6):121-124 (in Chinese).
- [14] Pontes F M, Pinheiro C D, Longo E, *et al.* Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route [J]. *J. Lumin.*, 2003, 104(3):175-185.
- [15] Gao S X, Chen Y B, Zeng R J. Preparation and characterization of agglomerate-free YAG:Ce³⁺ phosphor by co-precipitating and spray drying [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):806-811 (in Chinese).
- [16] Zhao A P, Deng H, Liu F. Characterization of YAG:Ce³⁺ phosphor synthesized via ultrasonic co-precipitation by different techniques [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1104-1108 (in Chinese).