

BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格 Bragg 衍射 及其理论模拟*

崔树范¹ 罗光明¹ 于文学¹ 陈向明¹ 刘翠秀¹
李明¹ 麦振洪¹ 吕慧宾² 陈正豪²
贾全杰³ 郑文莉³ 姜晓明³

1(中国科学院物理研究所凝聚态物理中心 北京 100080)

2(中国科学院物理研究所凝聚态物理中心光物理实验室 北京 100080)

3(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用 X 射线全外反射掠入射衍射和通常 Bragg 衍射, 研究了 BaTiO₃/SrTiO₃ (BTO/STO)超晶格的界面应变. X 射线衍射动力学理论用于模拟 Bragg 衍射. 发现与一般半导体外延膜或超晶格不同, BTO/STO 超晶格的垂直和水平晶格常数的关系不完全遵守四方畸变的规律. 这种偏离可能与钙钛矿型氧化物材料的结构复杂性有关.

关键词 同步辐射 X 射线衍射 铁电薄膜 界面应变

1 引言

为适应现代先进光电器件的需要, 人们尽力探索增强低维铁电材料的介电、铁电性的途径. 作为最重要的铁电钙钛矿材料, 钛酸钡(BaTiO₃)引起了极大关注. 最近的研究表明, 人工超晶格 BaTiO₃(BTO)/SrTiO₃(STO)提供了获得新的高介电常数材料的有效方法. 除了高铁电、介电响应外, 该材料还具有大的非线性光学效应, 例如其二次谐波产生系数高出 BaTiO₃ 体材料一个数量级. 因此在光学和电光器件方面具有潜在的应用价值.

目前人们认为 BTO / STO 超晶格的超常光电性能与界面失配导致的应变有关, 但缺少有关其界面应变的详细研究. 由于 BTO 为钙钛矿型的氧化物薄膜, 其界面应变及弛豫行为比较复杂. 有关报道指出, 外延的 BTO 薄膜的四方性 ($c/a=1.027$) 大于体材料值 (1.011)^[1]. 晶格常数 c 随着周期厚度的减小而增大, a 则与此相反^[2]. 作者把 c 轴的膨胀归

* 国家自然科学基金和 BSRF 重点课题资助

因于 BTO/STO 点阵失配 (2.5%) 在水平 (a - b) 平面引起的压力效应. 这种由周期地插入 STO 层产生的水平压应力使 BTO 层的四方相稳定化. 作者没有指出定量上是否符合四方畸变规律. 本文报道关于 BTO/STO 铁电超晶格的掠入射衍射 (GID) 测量结果, 并通过面外 Bragg 衍射及其模拟, 确定其结构和点阵常数. 结果表明, BTO/STO 铁电超晶格 c 和 a 轴的关系偏离四方畸变规律, 我们对其可能的起因进行了初步的讨论.

2 实验

样品是由激光分子束外延 (LMBE) 法在 STO(001) 衬底上生长的 BTO / STO 超晶格, 分别具有不同的单层厚度和周期数. 按实际的总厚度进行排序, 见表 1. X 射线衍射实验是在北京同步辐射装置 (BSRF) 4 W1C 光束线漫散射站四圆衍射仪上进行的. 通过三角弯晶 Si 单色器和反射聚焦镜的单色光为 1.54Å, 入射狭缝为 0.1₁ × 0.5₁ mm². 掠入射衍射 (GID) 通过改变掠入射角 (K) 测量一系列 (200) 衍射, 从而测定表面以下不同深度的水平晶格参数. 在面外的模式下 (通常 Bragg 衍射), 测量 (002) 对称衍射.

3 理论简述

3.1 衍射动力学理论

从畸变晶体 X 射线衍射的高木 (Takagi-Taupin) 方程出发, 入射波和衍射波振幅比随一个吸收结晶层 k 的深度的变化可以表示为

$$\frac{dQ}{dZ} = \frac{i\pi}{\lambda} \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2} \left[\frac{c\chi_h}{|\gamma_h|} Q^2 + \left(\frac{\chi_0}{\gamma_0} + \frac{\chi_0}{|\gamma_h|} - \frac{\alpha_h}{\gamma_0} \right) \times \left(\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \right)^{1/2} Q + \frac{c\chi_h}{|\gamma_h|} \right], \quad (1)$$

其中

$$Q = \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right)^{1/2} \frac{D_h}{D_0}, \quad (2)$$

$$\alpha_h = -2\Delta \theta \sin 2\theta_B, \quad (3)$$

c 为偏振因子, σ 偏振时为 1, π 偏振时为 $\cos(2\theta)$, λ 为波长, γ_0 和 γ_h 分别是入射波和衍射波相对于表面的方向余弦, $\Delta\theta$ 表示与衬底 Bragg 角的偏离, χ_0 和 χ_h 描述极化率并由各个 k 层分别计算. (1) 式可写为

$$\frac{dQ}{dZ} = iG(AQ^2 + 2BQ + E), \quad (4)$$

由上式可以推出任意结构两个邻接层的入射波和反射波振幅比的递推关系^[1]

$$Q_{k+1} = \frac{Q_k S + i(E + BQ_k) \tan(-GS t_k)}{S - i(B + AQ_k) \tan(-GS t_k)}, \quad (5)$$

其中 $S = (B^2 - EA)^{1/2}$, $t_k = Z_{k+1} - Z_k$ 为第 k 层厚度. 利用公式 (5) 从衬底与外延层界面开始, 可以推出表面的衍射强度. 衬底的振幅比 Q_0 可由 (5) 式并假定衬底厚度为无限推出.

3.2 实验参数

公式 (5) 中的 A, B, E 和 G 是结构参数和衍射几何的函数. 通常假定所有界面为相干来计算. 这时, 失配应变由外延层晶胞的四方畸变来完全调解. 这仅在临界厚度以下才是正确的. 在临界厚度以上, 应变通过失配位错的形成来释放. 如果应变弛豫发生, 界面是不相干的, 晶胞的结构参数与弛豫的机制和程度有关. 一种简单的情形是, 超晶格的组元 1 与衬底匹配并完全弛豫 (像本文样品 STO 层与 STO 衬底点阵匹配), 而组元 2 保持部分应变, 它的百分弛豫比为

$$R = \frac{a_2'' - a_1}{a_2 - a_1} \quad (6)$$

这时, 有

$$a_1'' = a_1^{\perp} = a_1, \quad (7)$$

$$a_2'' = a_1(1 - R) + a_2R, \quad (8)$$

$$a_2^{\perp} = a_1 \left[1 + \left(1 + \frac{2c_{12}}{c_{11}} \right) f_2 \right] (1 - R) + a_2R + (c - a_2), \quad (9)$$

其中 a_2 是组元 2 薄膜的 a 轴自由晶格参数, c 为其 c 轴自由晶格常数, c_{11} 和 c_{12} 为弹性常数. 组元 2 与衬底之间的点阵失配为

$$f_2 = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (10)$$

4 实验及模拟结果

从不同掠入射角的 (200) GID 曲线, 可以直接测定水平晶格常数沿表面以下不同深度的分布. 详细的结果已在别处发表. 表 1 列出了由 GID 测量的 BTO 层的平均水平晶格常数 (a_2'') 和由公式 (6) 计算的弛豫量 R . 从这些已知的参数出发, 对通常 Bragg 衍射 (002) 摇摆曲线进行模拟. 图 1 (a) — (d) 分别是样品 1—4 的实验曲线 (上) 及计算曲线 (下). 如果考虑样品的结构不完整性和仪器变宽因素对实验曲线的影响 (程序中未考虑), 模拟曲线与实验曲线的符合程度是令人满意的. 从模拟计算得出的样品 1 的实际结构是: BTO(36Å) / { STO(36) / BTO(36Å) }₃ / STO 衬底. 模拟的 $a_2^{\perp} = 4.174 \text{ \AA}$. 该值比由公式 (9) 计算值小 0.031 \AA , 见表 1. 如果把偏离值记为 δ , 有

$$a_2^{\perp} = a_2^{\perp*} + \delta \quad (11)$$

BaTiO₃ 薄膜的 a 轴自由晶格参数为 4.006 \AA , c 轴自由晶格常数 $c = 4.104 \text{ \AA}$ ^[7].

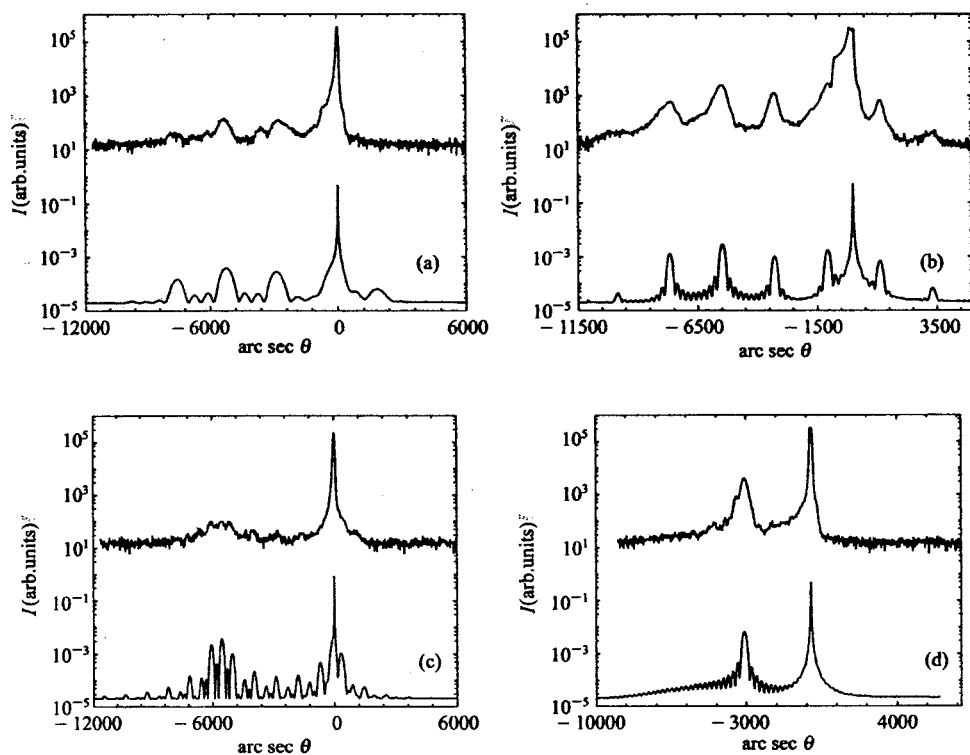
图1 BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格的同步辐射双晶(002)摇摆曲线(a) 样品 1; (b) 样品 2: 实际结构为 BTO(41 Å){STO(30 Å)/BTO(41 Å)}_n/STO 衬底;(c) 样品 3: 实际结构为 BTO(160 Å){STO(160 Å)/BTO(160 Å)}₂/STO 衬底;(d) 样品 4: 实际结构为 BTO(8 Å){STO(7.6 Å)/BTO(8 Å)}₄₀/BTO(36 Å)/STO 衬底.

表1 BTO/STO 超晶格的结构参数(Å)

样品	1	2	3	4
厚度	252	680	800	808.4
a_2''	3.928	3.934	3.944	3.97
R	0.23	0.29	0.39	0.64
a_2^{1*}	4.205	4.197	4.184	4.151
a_2^1	4.174	4.202	4.17	4.191
δ	-0.031	0.005	-0.014	0.04

5 讨论和结论

X 射线衍射摇摆曲线的动力学理论模拟是外延材料结构分析的一个有效工具. 它在半导体方面已经成熟并有商品程序, 但在氧化物方面鲜有报道. 本文工作表明, 程序经适当的改动可以应用到钙钛矿型氧化物外延材料. 从表 1 可以看出, 拟合的 c 轴晶格常数 (a_2^{\perp}) 与其预期值 (a_2^{*}) 有所偏离, δ 的绝对值小于 0.04\AA , 而且 a_2^{\perp} 并不是像预期值那样随着界面弛豫量 R 的增大而系统性地减小. 所以, 可以认为该材料不能完全用四方畸变规律解释, 这可能与钙钛矿型氧化物外延材料结构的复杂性有关; 其次, 薄膜的成份偏离和氧缺陷对结构参数 (例如弹性常数) 的影响也比较复杂, 需要进一步研究; 第三, 本文中仅考虑范性形变发生在各个界面的弛豫机制, 而发生在第一界面整体弛豫的另一机制还有待进一步考虑^[4].

本文中 4 个样品的总厚度均超过了临界厚度^[2,5], 所以都在界面发生了范性形变. 通过模拟给出了层厚和垂直晶格常数等结构参数. 从表 1 看出, 晶格常数与周期厚度不具有如文献[2]那样简单的关系.

参考文献(References)

- 1 CUI Da-Fu et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1997, **A15**(2):275
- 2 Tabata H, Kawai T. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(3):321
- 3 MAI Z H, CUI S F, HE C G. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**(14):9930
- 4 LI J H, MAI Z H, CUI S F. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(2):810
- 5 Terauchi H et al. *J. Phys. Soci. Japan*, 1992, **61**(7):2194
- 6 ZHAO T et al. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**:7442

Bragg Diffraction and Its Simulation of BaTiO₃/SrTiO₃ Superlattices*

CUI Shu-Fan¹ LUO Guang-Ming¹ YU Wen-Xue¹ CHEN Xiang-Ming¹ LIU Cui-Xiu¹
LI Ming¹ MAI Zhen-Hong¹ LU Hui-Bin² CHEN Zheng-Hao²
JIA Quan-Jie³ ZHENG Wen-Li³ JIANG Xiao-Ming³

¹(Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics, CAS, Beijing 100080, China)

²(Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics,
CAS, Beijing 100080, China)

³(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract BaTiO₃/SrTiO₃ (BTO/STO) superlattices were examined by using X-ray grazing incidence diffraction under total external reflection conditions and ordinary Bragg diffraction. Dynamical diffraction theory was used to simulate Bragg diffractions. It is shown that, these superlattices partially relaxed. However, unlike semiconductor epilayers or superlattices, the lattice constants of BTO/STO superlattices do not completely obey the role of tetragonal distortion. The perpendicular lattice constants deviate slightly from that predicted by elasticity theory. These deviations are probably relevant to the structures of oxide materials.

Key words synchrotron radiation, X-ray diffraction, ferroelectric thin films, interfacial strains

* Supported by National Natural Science Foundation of China and BSRF