

• 电子信息材料与器件 •



## 溶胶凝胶法制备 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜

孙斌玮, 杨明, 苟君, 王军\*, 蒋亚东

(电子科技大学光电科学与工程学院 成都 610054)

**【摘要】**用溶胶凝胶法在FTO导电玻璃基片上沉积 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜,采用TG-DTA、SEM、XRD、UV-Vis光谱法分析薄膜的表面形貌、结晶性能和光学性能。结果表明,650℃下退火的薄膜具有在(006)晶向上强烈的择优取向性,表面形貌均匀致密,薄膜裂纹减少,杂质 $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ 峰的半高峰宽和光学带隙 $E_g$ 明显受到薄膜结晶性能的影响,光学带隙值 $E_g$ 随着杂质 $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ 半高峰宽的降低而增加, $\text{LiTaO}_3$ 薄膜的光学带隙 $E_g$ 蓝移从3.87 eV增加到3.91 eV。

**关键词** 蓝移; 钽酸锂; 光学带隙 $E_g$ ; 溶胶凝胶

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi:10.12178/1001-0548.2019098

## Preparation of $\text{LiTaO}_3$ Thin Films by Sol-gel Method

SUN Bin-wei, YANG Ming, GOU Jun, WANG Jun\*, and JIANG Ya-dong

(School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract**  $\text{LiTaO}_3$  thin films were deposited on FTO conductive glass substrates by sol-gel method. The surface morphology, crystallization and optical properties of the films were analyzed by TG-DTA, SEM, XRD and UV-Vis spectroscopy. The results show that the films annealed at 650 °C have strong preferred orientation in (006) direction, uniform surface morphology and less cracks. The half-peak width of  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  impurity peak and optical band gap  $E_g$  are obviously affected by the crystallization properties of  $\text{LiTaO}_3$  thin films. Optical band gap  $E_g$  increases with the decrease of half peak width of impurity  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  peak. The blue shift of the optical band gap  $E_g$  increases from 3.87 eV to 3.91 eV.

**Key words** blue shift; lithium tantalate; optical band gap  $E_g$ ; sol gel

钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ )薄膜具有优良的铁电、压电和热释电性能,近年受到广泛的关注。钽酸锂薄膜的制备方法主要有:溶胶凝胶法<sup>[1]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[2]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[3]</sup>、分子束外延<sup>[4]</sup>和金属有机化学气相沉积<sup>[5]</sup>等。相较于其他方法,溶胶凝胶法能精确控制薄膜成分配比,易于实现定量、均匀掺杂,且工艺设备简单,成本低廉,适合制作铁电薄膜和器件。目前,溶胶凝胶法已被广泛用于制备 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 等铁电薄膜材料<sup>[6]</sup>。文献[7]以乙醇钽和醋酸锂为起始反应物,以无水乙醇为溶剂,冰醋酸为pH添加剂,在硅衬底和镀铂硅衬底上制备了(012)和(110)择优取向的 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜。文献[8]采用溶胶凝胶法,以乙醇锂和乙醇钽为起始反应物,以乙二醇二甲醚为溶剂,在硅衬底和蓝宝石衬底上制备出

(012)和(006)择优取向的 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜。文献[9]利用乙酰丙酮锂和异丙醇钽为起始原料,1,3-丙二醇为溶剂,制备了钽酸锂溶胶,利用旋涂法在Pt(111)/ $\text{SiO}_2$ /Si(100)衬底上得到500 nm的 $\text{LiTaO}_3$ 薄膜。测试结果显示,介电常数为35~300,介电损耗为0.006,剩余极化为2.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,矫顽电场为22.3 kV/cm,热释电系数从 $2.2 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$ ,测试温度从20℃升高到40℃,在62℃获得最大热释电为 $4.0 \times 10^{-8} \text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$ 。

此外,过去的研究表明光学带隙 $E_g$ 明显受到薄膜结晶性能的影响。文献[10]采用溶胶凝胶法在石英衬底上沉积铌酸锂薄膜,在不同温度下退火的 $\text{LiNbO}_3$ 薄膜随着Li:Nb原子比从0.82增加到0.87, $\text{LiNbO}_3$ 薄膜的带隙值从4.7 eV降低到4.5 eV。结果表明, $\text{LiNbO}_3$ 薄膜的带隙蓝移主要是由于薄

收稿日期:2019-04-03;修回日期:2019-10-14

基金项目:国家自然科学基金创新研究群体项目(61421002);国家自然科学基金(61501092)

作者简介:孙斌玮(1989-),男,博士生,主要从事钽酸锂薄膜材料制备方面的研究。

通信作者:王军, E-mail: wjun@uestc.edu.cn

膜的应变引起的。事实上,对于氧化物和半导体薄膜,光学带隙  $E_g$  主要取决于以下几种因素:由于衬底和薄膜之间的晶格失配引起的应变<sup>[11]</sup>、晶粒尺寸<sup>[12]</sup>、薄膜的成分变化、薄膜的厚度<sup>[13]</sup>、薄膜的结晶度<sup>[14]</sup>、缺陷(氧空位)和 Burstein-Moss 效应<sup>[15]</sup>。国内尚未有利用溶胶凝胶法制备  $\text{LiTaO}_3$  薄膜的光学带隙  $E_g$  蓝移的相关报道。本文采用溶胶凝胶法在 FTO 导电玻璃基片上制备了  $\text{LiTaO}_3$  铁电薄膜,分析了退火温度对薄膜晶体结构、表面形貌及其光学带隙  $E_g$  的影响。结果表明,在不同温度下退火的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜由于薄膜中氧空位和杂质缺陷的降低,导致了  $\text{LiTaO}_3$  薄膜光学带隙  $E_g$  的蓝移,带隙值从 3.87 eV 增加到 3.91 eV。

## 1 实验

按化学计量比分别准备相等摩尔的无水醋酸锂 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$ , 分析纯) 和乙醇钽 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{Ta}$ , 分析纯) 作为起始反应材料, 1,2-丙二醇 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ , 分析纯) 作为主溶剂, 丁酸 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , 分析纯) 作为添加剂用以调解 pH 值。

首先将无水醋酸锂溶解于 1,2-丙二醇中, 摩尔比值为 1:10, 混合物在 110 °C 回流 3 h 以完全溶解无水醋酸锂。然后将混合物冷却至 40 °C, 在不断搅拌的情况下, 加入丁酸将 pH 值调节到 5~6。接着精确量取和前面加入的无水醋酸锂同等摩尔量的乙醇钽并加入到溶液中, 以保证前驱体溶液中的  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ta}^{5+}$  的摩尔量的比为  $\text{Li}^+:\text{Ta}^{5+}=1:1$ , 将混合物在油浴加热到 130 °C 的磁力搅拌器中回流加热 72 h。为了使得  $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{Li}^+$  之间充分发生缩聚反应形成稳定的 Li-O-Ta 键, 反应完成之后将得到的胶体溶液静置 20 h, 得到稳定的 0.5 mol/L 的棕黄色  $\text{LiTaO}_3$  溶胶。将得到的钽酸锂溶胶旋转涂覆于 FTO 导电玻璃基片上, 匀胶转速 500 r/min, 时间 30 s; 甩胶转速 3 000 r/min, 时间为 60 s。将得到的钽酸锂湿膜在 150 °C 干燥及 450 °C 脱胶, 除去薄膜中大部分水和有机物。待样品冷却后重复以上工艺 5 次, 最后在氧气气氛下的管式炉中退火 1 h 得到  $\text{LiTaO}_3$  薄膜。

钽酸锂薄膜的退火可以分为 3 个阶段: 第一阶段, 温度从室温上升到 250 °C, 并在 250 °C 时, 保持该温度 10 min, 这样是为了使有机物分解挥发(1,2-丙二醇的沸点为 187.2 °C); 第二阶段, 温度从 250 °C 上升到 450 °C, 并在 450 °C 时, 保持该温度 10 min, 这样是为了使薄膜反应产生的副产

物分解挥发; 第三阶段, 温度从 450 °C 上升到实验设计的不同的退火温度, 退火温度分别为 600 °C、650 °C 和 700 °C, 并保持退火温度 1 h, 使得钽酸锂薄膜高温退火完全结晶。在整个退火过程中要持续通入氧气, 保证退火反应始终在氧气氛围下进行。

本文利用 EXSTAR 7200 型综合热分析仪分析钽酸锂前驱体凝胶的差热-热重分析。利用 Philips X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构及结晶性能。利用 Hitachi S4800 型扫描电镜对样品进行表面形貌分析。利用岛津 UV-1700 型紫外-可见分光光度计在 300~800 nm 范围内对薄膜的透光率进行了研究, 并计算了薄膜的光学带隙  $E_g$ , 研究了不同退火温度对薄膜光学性能的影响。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 钽酸锂前驱体凝胶的差热-热重分析

图 1 为钽酸锂前驱体干凝胶的 TG-DTA 曲线。样品重量为 8.5 mg, 升温速率为 10 °C/min。由图 1 可以看出, 前驱体干凝胶的热分解过程包括 3 个阶段: 第一个阶段约 30% 的质量损失发生在 30~350 °C, 这是由于残存在前驱体干凝胶中的水分挥发, 对应于 DTA 曲线上, 304 °C 有一个放热峰, 这可归因于前驱体干凝胶中残存的醇氧化物的热分解造成; 第二阶段约 15% 的质量损失发生在 350~560 °C, 对应于 DTA 曲线上 456 °C 和 543 °C 分别有一个放热峰, 其中 456 °C 的放热峰可能因为前驱体干凝胶中残存的有机物热分解造成的, 而 543 °C 很强的放热峰则是由于干凝胶中剩余的有机成分氧化后造成的; 第三阶段发生在 560~650 °C, 对应于 DTA 曲线上 580 °C 和 630 °C 分别有一个放热峰, 前者是因为  $\text{LiTaO}_3$  干凝胶结晶过程的放热, 后者归因于  $\text{LiTaO}_3$  在居里温度附近相变。

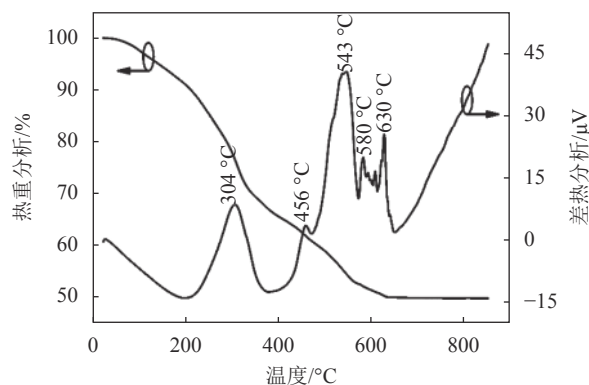


图 1  $\text{LiTaO}_3$  前驱体凝胶的 TG-DTA 图谱

由上图可以看出, 钽酸锂溶胶的结晶温度要高于 580 °C, 低于此温度钽酸锂溶胶无法进行结晶。因此本文设计钽酸锂薄膜的退火温度高于 580 °C, 分别为 600 °C, 650 °C 和 700 °C。

## 2.2 薄膜的表面形貌

图 2 为不同退火温度条件下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 形貌图。由图 2 可以看出, 不同的退火温度得到的薄膜表面形貌明显不同。当退火温度为 600 °C 时, 薄膜开始结晶, 由于结晶不完全导致薄膜裂纹相当严重。进一步提高退火温度, 薄膜结晶程度提高, 晶粒成核逐渐完全, 退火温度为 650 °C 时, 薄膜裂纹明显减少, 表面形貌致密均匀。随着退火温度继续升高, 薄膜表面生长出尺寸更大的薄膜颗粒, 薄膜粗糙度也随之加剧, 表面形貌不均匀。退火薄膜裂纹的产生强烈依赖于结晶程度, 只有在良好的退火条件下才能最大程度地抑制裂纹, 促进晶粒生长, 而结晶不完全或退火过度都不利于形成表面形貌良好的薄膜。

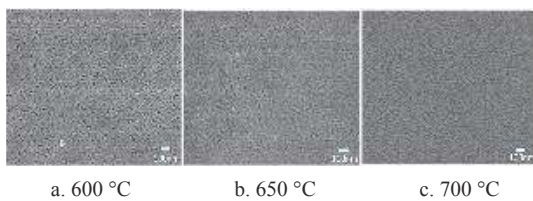


图 2 不同退火温度下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 照片

## 2.3 薄膜的 XRD 表征

图 3 为不同退火温度条件下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图谱。XRD 所得数据与 JCPDS 标准卡片上有关钽酸锂晶体衍射资料对照, 确定薄膜的晶向。由图可见, FTO 导电玻璃基片上制备的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜在 (006) 晶向上有强烈的择优取向性, 而其他晶向强度则相对较弱, 说明 FTO 导电玻璃基片适合高度取向的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的生长。600 °C 下退火的薄膜由于退火温度低和结晶不完全, 显示出低强度 (006) 峰, 650 °C 下退火的薄膜具有最强 (006) 峰。与 600 °C 和 650 °C 的退火温度相比, 700 °C 退火薄膜的 (012)、(104)、(110) 等晶向 XRD 峰强度增加, (006) 峰强度却在降低。此外, 薄膜具有杂质 LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 峰 ( $2\theta=46.52^\circ$ ), 在 600 °C、650 °C 和 700 °C 下退火的 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜其半高峰宽分别为 0.33、0.23 和 0.41。700 °C 退火薄膜具有最大的杂质 LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 峰的半高峰宽, 这一现象表明, 在 700 °C 的高温退火条件下, 薄膜倾向于多晶, 并抑制择优取向性结晶。杂质 LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 峰的半高峰宽明显影响

着薄膜的结晶性能, 薄膜的杂质缺陷越小, 杂质半高峰宽越低, 结晶越完全, 择优取向性越好, 退火温度为 650 °C 的薄膜结晶程度最好。

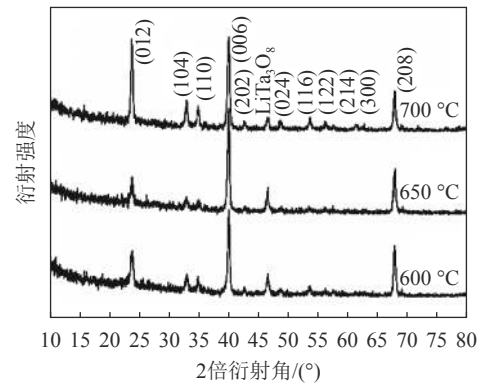


图 3 不同退火温度下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图谱

## 2.4 薄膜的光学性能研究

图 4 显示了在 300~800 nm 波长范围内, FTO 导电玻璃基板上 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的光学透射光谱。

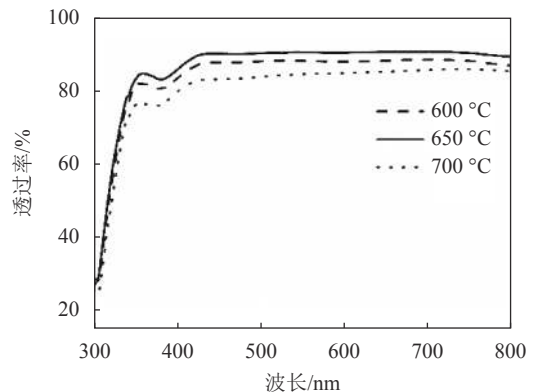


图 4 不同退火温度下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的光学透射光谱

在可见光范围内, 薄膜的平均透过率明显高于 75%。利用薄膜的光学透射光谱, 通过式 (1) 可以计算薄膜的吸收系数  $\alpha$ :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (1)$$

式中,  $T$  为透过率;  $d$  为薄膜厚度, 取 250 nm。假设价带和导带之间存在直接跃迁, 通过 Tauc 公式, 可以估算出光学带隙值  $E_g$ :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  是吸收系数;  $A$  是一个常数, 和直接跃迁有关;  $h\nu$  是入射光子能量。

图 5 为不同退火温度下 LiTaO<sub>3</sub> 薄膜的 Tauc 图谱, 通过将图中的线性部分外推至零点来估算光学带隙值  $E_g$ , 在 600 °C、650 °C 和 700 °C 退火温度

的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜的  $E_g$  值分别为 3.89、3.91 和 3.87 eV。可以看出, 光学带隙  $E_g$  明显受到薄膜结晶性能的影响。从前面的 XRD 分析可知, 不同退火温度下的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜由于氧空位和杂质缺陷的降低, 导致光学带隙  $E_g$  蓝移从 3.87 eV 增加到 3.91 eV。

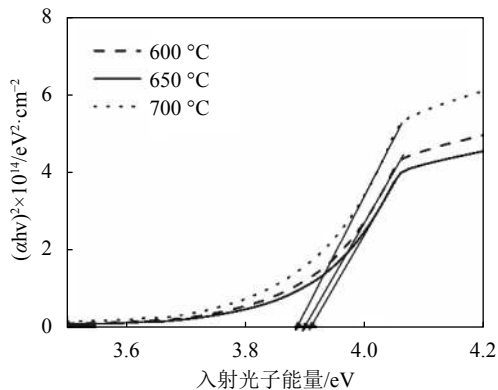


图 5 不同退火温度下  $\text{LiTaO}_3$  薄膜的光学带隙  $E_g$

### 3 结束语

本文用乙醇铌和无水醋酸锂为原料, 1,2-丙二醇为主溶剂, 丁酸为 pH 调节剂, 用溶胶凝胶法在 FTO 导电玻璃基片上制备了  $\text{LiTaO}_3$  薄膜。当退火温度在 600~700 °C 时,  $\text{LiTaO}_3$  薄膜在 (006) 晶向上有强烈的择优取向性。退火温度 650 °C 的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜具有最强 (006) 峰, 杂质  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  峰的半高峰宽最小, 表面形貌致密均匀, 薄膜裂纹明显减少, 光学带隙值  $E_g$  为 3.91 eV。本文发现光学带隙  $E_g$  明显受到薄膜结晶性能的影响, 在 600 °C、650 °C 和 700 °C 退火温度下的  $\text{LiTaO}_3$  薄膜的  $E_g$  值分别为 3.89、3.91 和 3.87 eV,  $\text{LiTaO}_3$  薄膜中氧空位和杂质缺陷的降低, 导致了薄膜光学带隙  $E_g$  的蓝移。

### 参 考 文 献

- [1] CHENG S D, ZHOU Y, KAM C H, et al.  $\text{LiTaO}_3$  films with c-axis preferred orientation prepared on Si(111) substrate by sol-gel method[J]. *Materials Letters*, 2000, 44: 125-129.
- [2] COMBETTE P, NOUGARET L, GIANI A, et al. RF magnetron-sputtering deposition of piezoelectric lithium tantalate thin films on ruthenium dioxide[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 304: 90-96.
- [3] AGOSTINELLI J A, BRAUNSTEIN G H, BLANTON T N. Epitaxial  $\text{LiTaO}_3$  thin films by pulsed laser deposition[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 123-125.
- [4] GITMANS F, SITAR Z, GÜNTER P. Growth of tantalum oxide and lithium tantalate thin films by molecular beam epitaxy[J]. *Vacuum*, 1995, 46: 939-942.
- [5] XIE H, LU Y C, RAJ R. Transmission electron microscopy study of microstructure and misfit dislocation in epitaxial  $\text{LiTaO}_3$  thin films grown on sapphire by a metalorganic chemical vapor deposition process[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79: 3675-3680.
- [6] 李恩求, 廖家轩. 以 PVP 为添加剂的 BST 薄膜制备与结晶性能[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37: 44-46.  
LI En-qiu, LIAO Jia-xuan. Preparation and crystalline properties of BST thin films fabricated using PVP as additive agent[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 37: 44-46.
- [7] DEIS T A, PHULE P P. Preparation of oriented lithium tantalate thin films using molecularly modified tantalum(V) ethoxide and lithium acetate[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, 11: 1353-1355.
- [8] TSUZUKI A, KANI K, WATARI K, et al. Preparation of magnesium-substituted  $\text{LiTaO}_3$  films by the sol-gel method[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1992, 11: 1157-1159.
- [9] KAO M C, LEE M S, WANG C M, et al. Properties of  $\text{LiTaO}_3$  thin films derived by a diol-based sol-gel process[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 2982-2986.
- [10] SATAPATHY S, MUKHERJEE C, SHAKTAWAT T, et al. Blue shift of optical band-gap in  $\text{LiNbO}_3$  thin films deposited by sol-gel technique[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 6510-6514.
- [11] MOHANTY B C, JO Y H, YEON D H, et al. Stress-induced anomalous shift of optical band gap in ZnO: Al thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 062103.
- [12] YANG J Y, LI W S, LI H, et al. Grain size dependence of electrical and optical properties in Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 213105.
- [13] MAROTTI R E, GUERRA D N, BELLO C, et al. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 82: 85-103.
- [14] BAO D, YAO X, WAKIYA N, et al. Band-gap energies of so-gel derived  $\text{SrTiO}_3$  thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3767-3769.
- [15] ROY S C, SHARMA G L, BHATNAGAR M C. Large blue shift in the optical band-gap of sol-gel derived  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Solid State Commun*, 2007, 141: 243-247.

编辑 刘飞阳