

Preparation of SrTiO₃ thin films by spray pyrolysis technique and study of their structural and optical properties

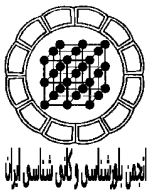
N. Tajabor, M. R. Alinejad, P. Iranmanesh

*Solid State research lab, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashad
Email: tajabor@ferdowsi.um.ac.ir*

(Received: 9/6/2007, in revised form: 4/4/2008)

Abstract: Strontium titanate polycrystalline thin films were prepared by sequent deposition of three TiO₂/SrO/TiO₂ layers using spray pyrolysis technique. Deposition parameters such as: precursor solution, deposition temperature, flow rate of solution and annealing conditions were optimized to obtain homogeneous transparent films. Prepared thin films have granular microstructure. The optical transmittance and absorption spectra show that the films are absorber of the ultraviolet and transparent against visible lights. The transparency and grain size of the prepared samples increase by annealing process. The calculated optical band gap (3.38 eV) is in good agreement with the existing data.

Keywords: *Strontium Titanate, Thin film, Spray pyrolysis.*



ساخت لایه‌های نازک SrTiO_3 به روش اسپری پایرولیز و مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی آنها

ناصر تجبر، محمدرضا علی‌نژاد، پروانه ایرانمنش

دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد
Email: tajabor@ferdowsi.um.ac.ir

(دریافت مقاله: 1386/3/19، نسخه نهایی: 1387/1/16)

چکیده: لایه‌های نازک بسپلور تیتانات استرانسیم با نشان دادن سه لایه متوالی $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ به روش پایرولیز تهیه شدند. پارامترهای لایه‌نشانی، از جمله مواد اولیه، دمای بستر، آهنگ شارش محلول و شرایط بازپخت برای بدست آوردن لایه‌هایی همگن و شفاف، تعیین و بهینه شدند. لایه‌های نازک تهیه‌شده دارای ریزساختار دانه‌ای هستند. طیفهای اپتیکی تراگسیلی و در آشامی نشان دادند که لایه‌ها امواج فرابنفش را جذب می‌کنند و در برابر امواج مرئی شفاف‌اند. بازپخت لایه‌ها موجب بهبود شفافیت آنها و رشد بلورکها می‌شود. گاف نواری اپتیکی لایه‌ها پس از بازپخت (3.38 eV) اندازه‌گیری شد که با داده‌های موجود همخوانی خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی: تیتانات استرانسیم، لایه نازک، اسپری پایرولیز.

مقدمه

در چند دهه اخیر لایه‌های اکسیدی پرووسکایت با ثابت دی-الکترونیک بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. این اکسیدها در ساخت خازن، حافظه‌های دینامیکی قابل دسترس گسترده‌ای، وسایل الکترواپتیکی و نمایشگرهای الکتروپولولیبانی کاربرد دارند.

تیتانات استرانسیم (SrTiO_3) ماده‌ای پارالکترونیک است که در دمای اتاق ساختار بلوری پرووسکایت مکعبی دارد. ساختار این ترکیب در دماهای کمتر از 105 K به شکل چهارگوشی درمی‌آید. تیتانات استرانسیم از جمله مواد نافروالکترونیک با ضریب شکست و ثابت دی‌الکترونیک بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی خوب، فعالیت نوری قابل قبول، و ظرفیت ذخیره بار بالاست [1، 2].

تا کنون روشهای متعددی برای ساخت لایه نازک تیتانات استرانسیم به کار رفته است. از جمله این روشها می‌توان به لایه‌نشانی تبخیر فیزیکی [1]، محلول شیمیایی [2، 3] و پرتو لیزری [4، 5] اشاره کرد که جملگی پرهزینه و از نظر حجم

تولید، محدودیت دارند. این در حالی است که شرایط و پارامترهای اولیه روش ساخت، آثار چشمگیری بر خواص فیزیکی نمونه‌های تولید شده دارد. در این کار پژوهشی تلاش شده است تا لایه نازک بسپلور SrTiO_3 به روش پایرولیز [پایرولیز] افشانه‌ای تهیه و شرایط بهینه لایه‌نشانی، خواص ساختاری و اپتیکی آن بررسی شوند. روش پایرولیز با توجه به سادگی و هزینه کم، برای تولید صنعتی لایه‌های تیتانات استرانسیم بسیار مناسب است.

روش کار

الف) تهیه لایه نازک SrTiO_3

برای لایه‌نشانی نازک تیتانات استرانسیم، دو محلول اولیه حاوی 0.01 mol از کاتیون‌های فلزی تهیه شدند. محلول اول شامل مخلوط ایزوپروپوکساید تیتانیم و استیل استون است که 6 cc استون برای رقیق‌سازی به آنها اضافه شد. محلول دوم حاوی استات استرانسیم و آب یونزدایی شده با غلظت $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ بر لیتر بوده است.

ضریب شکست تیتانات استرانسیم و اکسیدتیتانیم (به ترتیب 2/15 و 2/5 [1، 6]، ضخامت میانگینی لایه‌ها (t) محاسبه شد.

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (1)$$

برای محاسبه گاف انرژی نواری و تعیین نوع آن، منحنی تجربی ضریب در آشامی اپتیکی لایه‌ها ($\alpha(\lambda)$) با استفاده از رابطه (2) به دست آمد:

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \frac{A}{t} \quad (2)$$

تابع A در این رابطه، طیف در آشامی فرابنفش UV اندازه-گیری شده لایه است. با فرض کوچک بودن انرژی فونونها نسبت به فوتونهای فرودی (hv)، رابطه ضریب در آشامی و گاف نواری اپتیکی به صورت زیر است [7]:

$$(\alpha hv) = B(hv - E_g)^r \quad (3)$$

در این رابطه، B ثابت مستقل از انرژی، E_g گاف نواری اپتیکی و r ثابتی است که نوع گذار اپتیکی را نشان می‌دهد. مقدار r برای گذار مستقیم، غیرمستقیم، مستقیم ممنوع و غیرمستقیم ممنوع به ترتیب برابر با 0.5، 2، 1/5 و 3 است. دو مجهول E_g و r در رابطه (3) باید به صورتی انتخاب شوند که منحنی ضریب جذب به دست آمده از این رابطه با منحنی تجربی ضریب جذب سازگار باشد. در عمل با انتخاب یکی از مقادیر بالا برای r، مقدار E_g از طریق برونیابی بخش خطی منحنی $(\alpha hv)^{1/r}$ برحسب hv تا محور انرژی ($(\alpha hv)^{1/r} = 0$) حاصل می‌شود. اگر این مقدار E_g درست باشد، با توجه به رابطه (3)، و در نتیجه رابطه زیر،

$$\ln(\alpha hv) = \ln B + r \ln(hv - E_g) \quad (4)$$

باید بتوان همان مقدار r مفروض را از شیب منحنی $\ln(\alpha hv)$ برحسب $\ln(hv - E_g)$ به دست آورد. با این روش، اندازه گاف انرژی نمونه‌ها تعیین شد.

لایه‌نشانی به صورت تک لایه، دو لایه متوالی TiO₂/SrO، و نیز سه لایه متوالی TiO₂/SrO/TiO₂ انجام شد. شرایط بهینه لایه‌نشانی به روش سعی و خطا و با لایه‌نشانی هر یک از تک لایه‌های TiO₂ و SrO تعیین شدند که در جدول 1 ارائه شده‌اند. این لایه‌ها بر بسترهای آلومینا و شیشه نشانده شدند. نتایج نشان داد که لایه‌های نهشته دارای چسبندگی [وشکسانی] کافی بر بسترهای آلومینا نیستند، لذا در ادامه از بسترهای شیشه‌ای استفاده شد. برای تهیه نمونه سه لایه‌ای، محلول اول به دو بخش مساوی تقسیم، و نیمی از آن در شرایط بهینه بر بستر شیشه‌ای افشانده شد. پس از درنگ زمانی 15 دقیقه‌ای، محلول دوم و 15 دقیقه پس از آن، نیمه دوم محلول اول در همان شرایط لایه‌نشانی شدند. پس از لایه‌نشانی، کوره خاموش شد و لایه‌ها تا رسیدن به دمای اتاق رها شدند. سپس تعدادی از لایه‌های نشانداده شده بر زیرلایه شیشه‌ای به مدت 45 ساعت در دمای 550 °C بازپخت شدند.

ب) بررسی‌های ساختاری

ریزساختار نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ نوری قطبنده و میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Leo 1450 VP) بررسی شد. مطالعه ترکیب عنصری نمونه‌ها با یک طیف‌سنج انرژی EDX وابسته به میکروسکوپ الکترونی انجام گرفت. برای بررسی ترکیب فازی و ساختار بلوری لایه‌ها، از پراش پرتو X با تابش Cu-K_α (λ=0.15418 nm) استفاده شد. تحلیل طرحهای پراش نیز نرم‌افزار celref، مؤسسه LMGP گرونوبل-فرانسه، انجام گرفت.

پ) اندازه‌گیری‌های اپتیکی

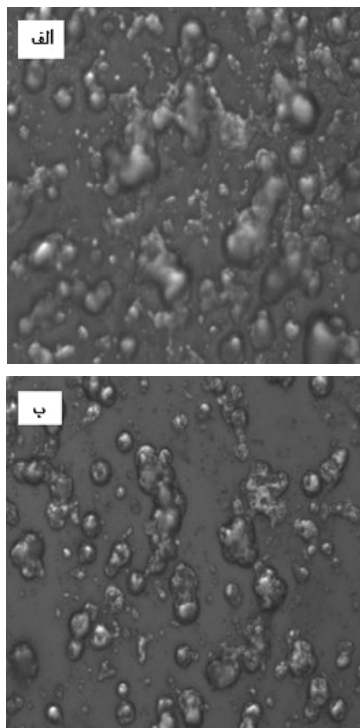
طیف اپتیکی تراگسیلی و در آشامی نمونه‌ها به ترتیب در گستره بسامدی فرابنفش تا فروسرخ نزدیک، با استفاده از طیف‌سنج تک باریکه (مدل HP-UV-Vis Agilent 8453) اندازه‌گیری شدند. با استفاده از رابطه (1) بر حسب دو طول موج λ₁ و λ₂ که وابسته به مکان دو بیشینه (فریز تداخلی) متوالی در طیف تراگسیلی هستند و بر اساس مقادیر گزارش شده برای

جدول 1 پارامترهای بهینه لایه‌نشانی لایه نازک تیتانات استرانسیم به روش اسپری پاپرولیز.

مواد اولیه	ایزوپروپوکساید تیتانیم، استیل استون و استات استرانسیم
آهنگ اسپری	6,6 cc/min
جنس و دمای بستر	شیشه و دمای 500 °C
فشار گاز حامل	2,5 bar
فاصله شیپوره تا بستر	36 cm

بحث و بررسی

شکل 1 تصاویر میکروسکوپ نوری لایه‌های نازک (الف) TiO_2 و (ب) SrO نشانده‌شده در دمای 500°C بر بستر شیشه‌ای پس از بازپخت.

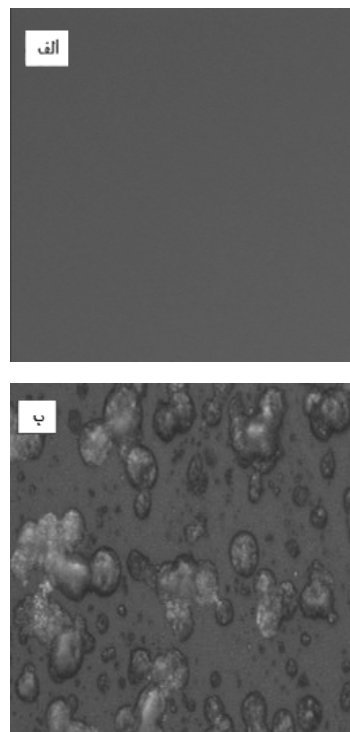


شکل 2 تصاویر میکروسکوپ نوری لایه TiO_2/SrO نشانده‌شده در دمای 500°C بر بستر شیشه‌ای (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت.

از مقایسه تصاویر SEM نمونه سه‌لایه‌ای در شکل 3 دیده می‌شود که نمونه‌ها از دانه‌های خاکستری روشن در زمینه‌ای تیره تشکیل شده‌اند. تخلخل دانه‌های نمونه بازپخت‌شده بیشتر است و اندازه دانه‌ها تغییر کرده است. طیف EDX این نمونه نشان داد که پس از بازپخت، لایه‌ها در هم نفوذ کرده‌اند و در تمام نقاط نمونه، عناصر Ti ، Sr ، و O با درصدهای متفاوتی یافت می‌شوند، در حالی که در زمینه نمونه بدون بازپخت، فقط عناصر Ti و O قابل دیده شدنند. بنابراین، افزایش تخلخل با نفوذ لایه‌ها در یکدیگر همراه است. با توجه به ضعیفتر بودن پدیده نفوذ در نمونه دولایه‌ای نمونه سه‌لایه‌ای، به نظر می‌رسد که همگنی نمونه‌ها با افزایش تعداد لایه‌های متوالی بهبود می‌یابد.

الگوهای پراش پرتو X تک‌لایه‌های SrO و TiO_2 در شکل 4 نشان داده شده‌اند. این الگوها نشان می‌دهند که هر دو لایه متشکل از یک زمینه آمورفند، که می‌تواند ناشی از بستر

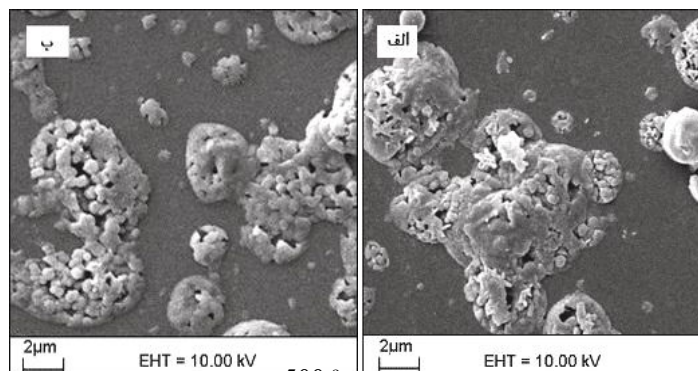
چند نمونه از تصاویر میکروسکوپ نوری لایه‌های تهیه شده در شکل‌های 1 و 2 نشان داده شده‌اند. دیده می‌شود که رشد نمونه لایه نازک اکسید تیتانیم به صورت رشد لایه‌به‌لایه یا روش واندرمرو¹ است و حاصل، لایه‌ای کاملاً یکنواخت و شفاف است. ولی لایه نازک اکسید استرانسیم به صورت دانه‌دانه رشد یافته است که با الگوی استرانسکی - کراستائف² همخوانی دارد. توزیع دانه‌ها تقریباً یکنواخت، ولی اندازه آنها متفاوت است. بازپخت موجب تیره‌تر شدن رنگ دانه‌ها و تغییر شکل آنها می‌شود. سطح لایه‌ها پیوسته و بدون ترک خوردگی است. همچنین نمونه‌های چند لایه‌ای نیز به روش استرانسکی - کراستائف رشد می‌یابند که به صورت دانه‌هایی پراکنده در زمینه اکسیدتیتانیم است. در نمونه سه‌لایه‌ای بازپخت‌شده (شکل 2)، شفافیت و اندازه دانه‌ها تغییر کرده و حالت جزیره‌ای کمتر می‌شود. بعلاوه توزیع دانه‌ها و اندازه آنها یکنواخت‌تر و شکل آنها منظم‌تر، و به شکل کروی نزدیک‌تر شده است.



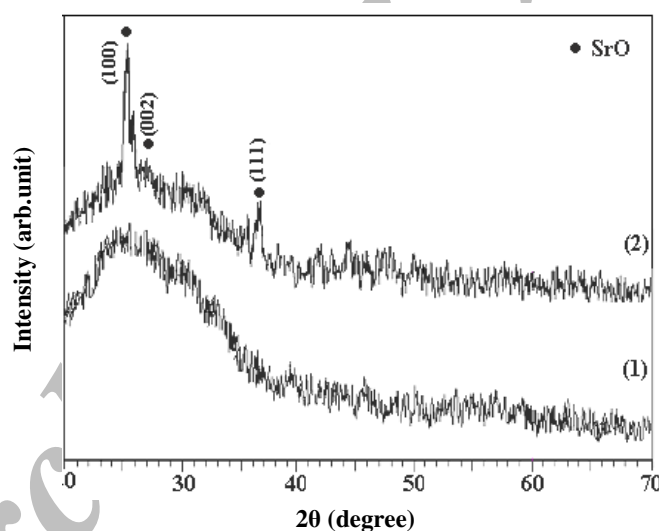
1- اگر بستر از جنس لایه نباشد آنگاه رشد رونشستی ناهمجنس لایه‌لایه یا روش واندرمرو (Vander Merve) رخ می‌دهد.

2- روش استرانسکی - کراستائف (Stranski-Krastanov)، نوع دیگر رشد رونشستی ناهمجنس است.

شیشه‌ای و یا ترکیب باشد. مشاهده شد که گرچه فاز بلوری SrO حین فرایند افشانه‌ای شکل می‌گیرد، ولی بلورکهای فاز TiO_2 تنها پس از بازپخت در دمای 550°C رشد می‌یابند.



شکل 3 تصاویر SEM نمونه $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ نشاندهنده در دمای 500°C بر بسستر شیشه‌ای (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت.



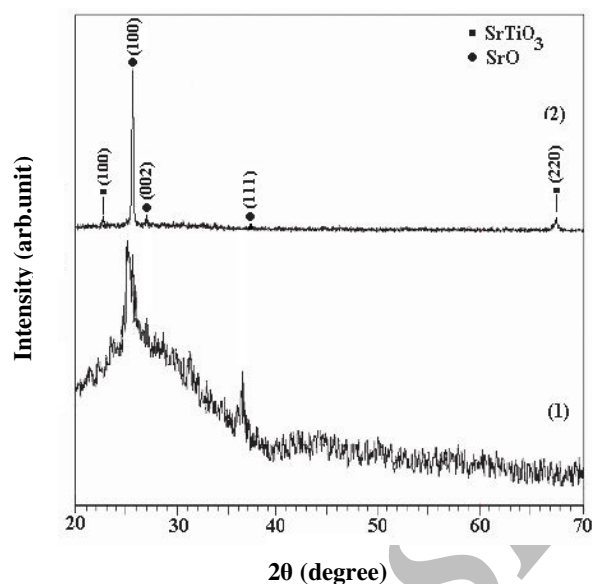
شکل 4 طرح‌های پراش پرتو X نمونه (1) TiO_2 و (2) SrO نشاندهنده به روش اسپری پایرولیز در دمای 500°C بر بسستر شیشه‌ای.

تعداد لایه‌های متوالی نهشته، ناشی از اثرهای رشد دانه‌ای، بلورکهای فاز SrTiO_3 رشد کرده و نمونه تک فاز شود. طیف تراگسیلی و در آشامی لایه‌ها در شکل 6 نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که بیشینه تراگسیل در ناحیه مرئی (400 تا 800 nm) رخ می‌دهد. بازپخت موجب جابه‌جایی لبه جذب به سمت طول موجهای بلندتر و افزایش تراگسیل شده است که می‌تواند ناشی از بهبود ساختار بلوری، کاهش نقایص ساختاری و رشد دانه‌ها باشد. در طیف تراگسیلی نمونه‌ها (به ویژه لایه نازک TiO_2)، فریزهای تداخلی مشاهده نشدند که ناشی از یکنواختی و همواربودن لایه‌های تهیه شده است. پس

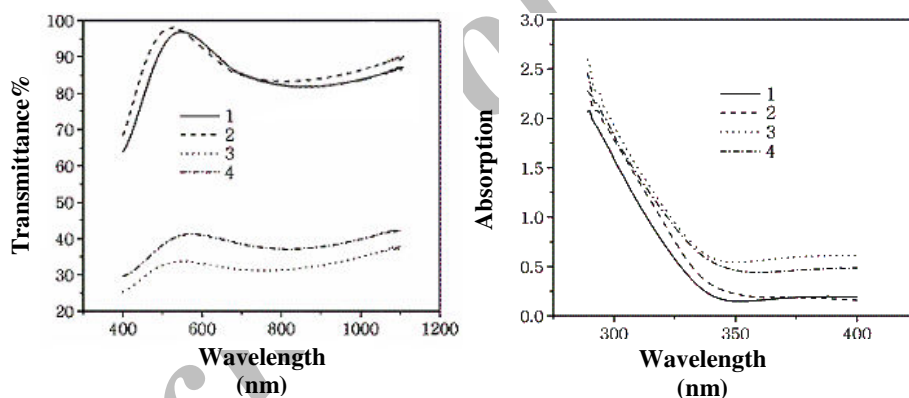
در طرح پراش نمونه سه‌لایه‌ای بازپخت‌شده در شکل 5، فاز تیتانات استرانسیم مشاهده شد. برای این ترکیب، ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m}$ و پارامتر شبکه‌ای $a = 3.93 \text{ \AA}$ تأیید شد که برازش خوبی با گزارش‌های موجود دارد [8]. شاخص‌های میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار، روی قله‌های پراش مشخص شده‌اند. علاوه بر فاز SrTiO_3 ، ذرات نسبتاً درشت‌تر فاز SrO نیز در این نمونه حضور دارند. اما، فازهای دوتایی پراکنده مثل $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ و $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ مشاهده نشدند [9]. انتظار می‌رود که با افزایش دمای بازپخت و نیز

از یافتن دو مکان طول موج با بیشترین درصد تراگسیل از منحنی‌های آنها، و با استفاده از رابطه (1)، ضخامت لایه‌ها برآورد شد که نتایج حاصل در جدول 2 ارائه شده‌اند.

Archive of SID



شکل 5 طرح‌های پراش پرتو X نمونه $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ نشانده‌شده به روش اسپری پایرولیز در دمای 500°C بر بستر شیشه‌ای (1) پیش از بازپخت و (2) پس از بازپخت.



شکل 6 منحنی‌های جذب و تراگسیل نمونه‌های (1) TiO_2 ، (2) TiO_2 بازپخت شده، (3) $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ و (4) $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ بازپخت شده.

جدول 2 ضخامت برآورد شده نمونه‌های مختلف.

t (nm)	نمونه لایه نازک
216	TiO_2
201	TiO_2 بازپخت شده
261	$\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$
276	$\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ بازپخت شده

آمده با مقادیر تجربی گزارش شده همخوانی خوبی دارند [6 تا 11].

نتایج حاصل را می‌توان با توجه به شرایط لایه‌نشانی، به ویژه دمای بستر و بازپخت توضیح داد. رادیکالهای Ti-O حین

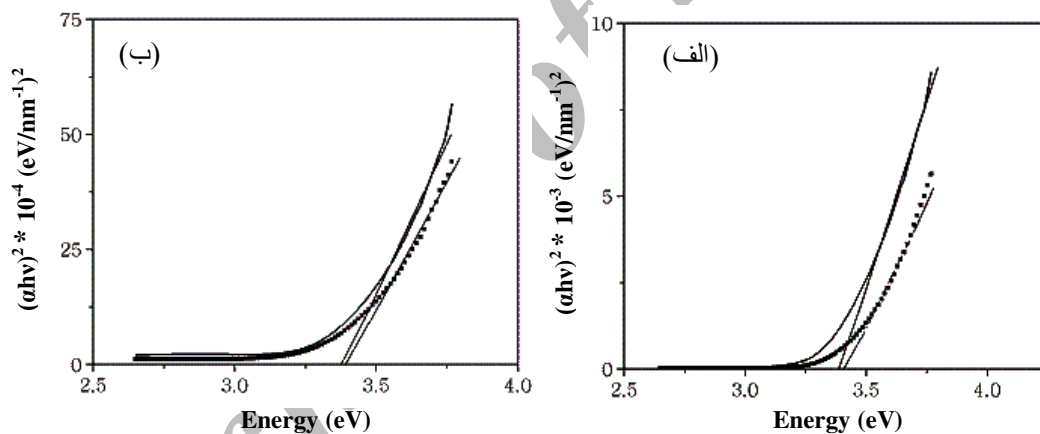
گاف نواری نمونه‌ها پس از بازپخت با استفاده از روابط (2) و (3) محاسبه شد که نتایج حاصل در جدول 3 دیده می‌شوند. گاف نواری محاسبه شده برای تمام نمونه‌ها گذار مستقیم $r = 0,5$ (شکل‌های 7 و 8) را تأیید می‌کند. نتایج به دست

در شرایط مناسب لایه‌نشانی، رادیکالهای جذب شده در سطح بستر، انرژی جنبشی سطحی لازم برای تشکیل ساختار بلوری پایه به دست می‌آید. بدیهی است که بازپخت در دمای مناسب موجب جوش سطحی بلورک‌های تشکیل شده در این مرحله و رشد آنها و در نتیجه همگنی بیشتر لایه مورد نظر خواهد شد.

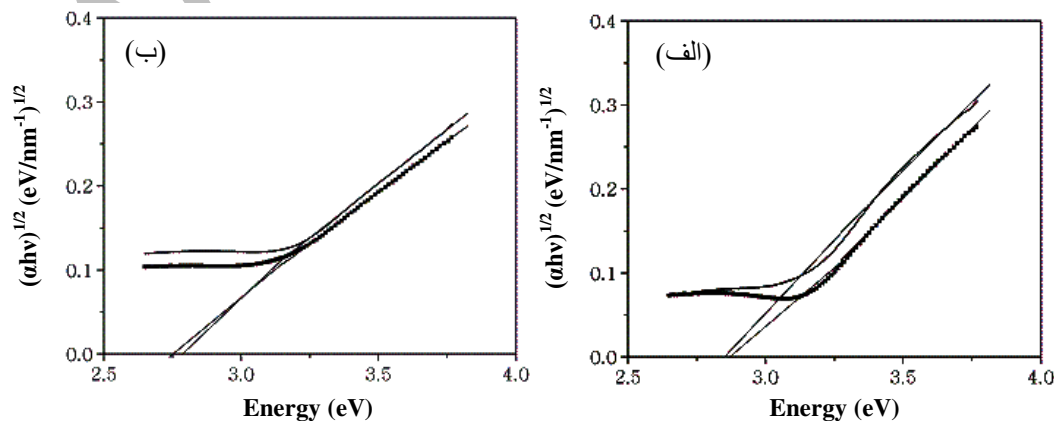
رسیدن قطره‌های محلول حاوی مواد اولیه به سطح بستر تشکیل می‌شوند. این رادیکالها به سطح بستر جذب شده و تنها در دمای مناسب بستر تجزیه می‌شوند، توجه به این نکته اهمیت دارد که دمای بستر باید به گونه‌ای تنظیم شود که قطره‌های محلول پیش از رسیدن به سطح بستر تبخیر نشوند.

جدول 3 نتایج اندازه‌گیری گاف نواری نمونه‌ها در مقایسه با بعضی از مراجع ذکر شده.

شماره مرجع	E_g (eV)	نمونه لایه نازک
	3,393	TiO ₂
	3,341	TiO ₂ بازپخت شده
[11, 6]	3,4	TiO ₂
	3,384	TiO ₂ /SrO/TiO ₂
	3,394	TiO ₂ /SrO/TiO ₂ بازپخت شده
[10, 7]	3,43	SrTiO ₃ (روش سل-ژل)



شکل 7 منحنی‌های تأیید کننده‌گذار مستقیم در نمونه‌های (الف) TiO₂ و (ب) TiO₂/SrO/TiO₂ (خط چین مربوط به نمونه پس از بازپخت است).



شکل 8 منحنی‌های گذار غیرمستقیم در نمونه‌های (الف) TiO₂ و (ب) TiO₂/SrO/TiO₂ (خط چین مربوط به نمونه پس از بازپخت است).

[9] S. Sturm, A. Recnik, M. Ceh, "Nucleation and growth of planer faults in sro-excess SrTiO_3 ", Journal of European Ceramic Society 21 (2001) pp. 2141-2144.

[10] M.O. Abou-Helal, W.T. Seeber, "Preparation of TiO_2 thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst", Applied Surface Science 195 (2002) pp.53-62.

[11] R. Thomas, D. C. Du, M. N. Kamalasanan, S. Chandra, A. S. Bhalla, "Structural, electrical, and low-temperature dielectric properties of sol-gel derived SrTiO_3 thin films", J. Appl. Phys. 82 (1997) pp. 4484-4488.

برداشت

لایه‌های نازک SrTiO_3 به صورت لایه‌نشانی سه مرحله‌ای لایه-های $\text{TiO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ به روش [پیرولیز] افشانه‌ای پیرولیز ساخته شدند. نمونه‌های تهیه‌شده بسیلور با ساختار دانه‌ای هستند. گرچه لایه نازک حاصل تک‌فاز نیست، ولی پیش‌بینی می‌شود که بازپخت در دماهای بالاتر از 550°C و افزایش تعداد لایه‌های متوالی نهشته، موجب تک‌فاز شدن نمونه شود. نتایج اندازه‌گیری‌های اپتیکی نشان می‌دهند که شفافیت نمونه‌ها در گستره مرئی پس از بازپخت بهبود می‌یابد. ضخامت لایه‌ها در حدود 200 تا 300 nm است و گاف نواری آنها با مقدار گزارش شده (3.4 eV) مطابقت دارد، و نیز بررسی‌های انجام‌شده، گذار مستقیم از نوار ظرفیت به نوار رسانش را تأیید می‌کند.

مراجع

- [1] T. Hiibert, U. Beck, H. Kleinke, "Amorphous and nanocrystalline SrTiO_3 thin films", J. of Non-Crystalline Solids 196 (1996) pp. 150-154.
- [2] G. Brankovic, Z. Brankovic, J.A. Varela, E. Longo, "Strontium titanate prepared by spray pyrolysis", J. of the European Ceramic Society 24 (2004) pp. 989-991.
- [3] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical route", Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) pp. 419-426.
- [4] G. M. Rae, S. B. Krupanidhib, "Study of electrical properties of Used excimer laser deposited strontium titanate films", J. Appl. Phys. 75 (1994) pp. 2604-2611.
- [5] B. G. Almeida, A. Pietka, J. A. Mendes, "Infrared characterization of strontium titanate thin films", Applied Surface Science 238 (2004) pp. 395-399.
- [6] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, "Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films", Materials Chemistry and Physics 77 (2002) pp. 938-944.
- [7] M. N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra, "Structural, optical, and dielectric properties of sol-gel derived SrTiO_3 thin films", J. Appl. Phys. 74 (1993) pp. 679-686.
- [8] S. Saha, T. P. Sinha, A. Mookerjee, "Structural and optical properties of paraelectric SrTiO_3 ", J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) pp. 3325-3336.