

Vol. 16, No. 2, summer 1387/2008



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 $TiO_2/SrO/TiO_2$ 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.



سال شانزدهم، شمارهٔ ۲، تابستان ۸۷، از صفحهٔ ۲۲۵ تا ۲۳۲

ساخت لایههای نازک SrTiO_۳ به روش اسپری پایرولیز و مطالعهٔ خواص ساختاری و اپتیکی آنها

ناصر تجبر، محمدرضا علىنژاد، پروانه ايرانمنش

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

(دریافت مقاله: ۱۳۸۶/۳/۱۹ ، نسخه نهایی: ۱۳۸۷/۱/۱۶)

چکیده: لایههای نازک بسبلور تیتانات استرانسیم با نشاندن سه لایهٔ متوالی TiO_۲/SrO/TiO_۲ 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 (۳/۳۸ eV) اندازه گیری شد که با دادههای موجود همخوانی خوبی دارد.

واژههای کلیدی: تیتانات استرونسیم، لایهٔ نازک، اسپری پایرولیز.

مقدمه

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

تیتانات استرانسیم (SrTiOr) مادهای پاراالکتریک است که در دمای اتاق ساختار بلوری پرووسکایت مکعبی دارد. ساختار این ترکیب در دماهای کمتر از K ۱۰۵ به شکل چهارگوشی درمیآید. تیتانات استرانسیم از جمله مواد نافروالکتریک با ضریب شکست و ثابت دیالکتریک بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی خوب، فعالیت نوری قابل قبول، و ظرفیت ذخیرهٔ بار بالاست [۱، ۲].

تا کنون روشهای متعددی برای ساخت لایه نازک تیتانات استرانسیم به کار رفته است. از جمله این روشها می توان به لایهنشانی تبخیر فیزیکی [۱]، محلول شیمیایی [۲، ۳] و پرتو لیزری [۴، ۵] اشاره کرد که جملگی پرهزینه و از نظر حجم

تولید، محدودیت دارند. این در حالی است که شرایط و پارامترهای اولیهٔ روش ساخت، آثار چشمگیری بر خواص فیزیکی نمونههای تولید شده دارد. در این کار پژوهشی تلاش شده است تا لایهٔ نازک بسبلور ۲TiO_۳ به روش پایرولیز آپیرولیز] افشانهای تهیه و شرایط بهینهٔ لایهنشانی، خواص ساختاری و اپتیکی آن بررسی شوند. روش پایرولیز با توجه به سادگی و هزینهٔ کم، برای تولید صنعتی لایههای تیتانات استرانسیم بسیار مناسب است.

روش کار الف) تهیهٔ لایه نازک «SrTiO

برای لایهنشانی نازک تیتانات استرانسیم، دو محلول اولیه حاوی ۰٬۰۱ مول از کاتیونهای فلزی تهیه شدند. محلول اول شامل مخلوط ایزوپروپکساید تیتانیم و استیلاستون است که cc استون برای رقیقسازی به آنها اضافه شد. محلول دوم حاوی استات استرانسیم و آب یونزدایی شده با غلظت ^۳-۱۰×۴ مول بر لیتر بوده است.

لایهنشانی به صورت تک لایه، دو لایهٔ متوالی TiO₇/SrO نجرالی TiO₇/SrO/TiO₇ مد. شرایط و نیز سه لایهٔ متوالی TiO₇/SrO/TiO₇ انجام شد. شرایط بهینهٔ لایهنشانی به روش سعی و خطا و با لایهنشانی هر یک از تک لایههای TiO₇ و SrO تعیین شدند که در جدول ۱ ارائه شدهاند. این لایهها بر بسترهای آلومینا و شیشه نشانده شدند. نتایج نشان داد که لایههای نهشته دارای چسبندگی اوشکسانی] کافی بر بسترهای آلومینا نیستند، لذا در ادامه از بسترهای شیشهای استفاده شد. برای تهیهٔ نمونهٔ سهلایهای، محلول اول به دو بخش مساوی تقسیم، و نیمی از آن در شرایط بهینه بر بستر شیشهای افشانده شد. پس از درنگ زمانی ۱۵ دقیقهای، محلول دوم و ۱۵ دقیقه پس از آن، نیمهٔ دوم محلول اول در همان شرایط لایهنشانی شدند. پس از لایهنشانی، کوره خاموش شد و لایهها تا رسیدن به دمای اتاق رها شدند. سپس ساعت در دمای 0 ۵۰ ۵ بازیخت شدند.

ب) بررسیهای ساختاری

ریزساختار نمونهها به وسیلهٔ میکروسکوپ نوری قطبنده و میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Leo 1450 VP) بررسی شد. مطالعهٔ 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 ترایش Δund cu-K_a استفاده شد. تحلیل طرحهای پراش نیز نرمافزار celref، مؤسسهٔ LMGP گرونوبل-فرانسه، انجام گرفت.

پ) اندازهگیریهای اپتیکی

طیف اپتیکی تراگسیلی و در آشامی نمونهها به ترتیب در گسترهٔ بسامدی فرابنفش تا فروسرخ نزدیک، با استفاده از طیفسنج تک باریکه (مدل HP-UV-Vis Agilent 8453) اندازه گیری شدند. با استفاده از رابطهٔ (۱) بر حسب دو طول موج اندازه گیری شدند. با مکان دو بیشینهٔ (فریز تداخلی) متوالی در طیف تراگسیلی هستند و بر اساس مقادیر گزارش شده برای

ترتيب	(بە	بتانيم	اكسيدتب	و	ناتاسترانسيم	تيتاة	شكست	ضريب
ـه شد.	حاسب	(t) م	ى لايەھا	لينو	ضخامت میانگ	، ۶]،	۵/۲) [۱	۲٬۱۵ و

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

برای محاسبهٔ گاف انرژی نواری و تعیین نوع آن، منحنی تجربی ضریب در آشامی اپتیکی لایهها ((α(λ)) با استفاده از رابطـهٔ (۲) به دست آمد:

$$\alpha(\lambda) = \mathbf{r}_{/} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \quad \frac{A}{t} \tag{(1)}$$

تابع A در این رابطه، طیف در آشامی فرابنفش UV اندازه-گیری شدهٔ لایه است. با فرض کوچک بودن انرژی فونونها نسبت به فوتونهای فرودی (hv)، رابطهٔ ضریب در آشامی و گاف نواری اپتیکی به صورت زیر است [۷]:

($\alpha h\nu$) = $B(h\nu - E_g)^r$ (π) در این رابطه، B ثابت مستقل از انرژی، E_g گاف نواری اپتیکی e 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 Λ ، \cdot ، Λ و π است. دو مجهول E_g و r ممنوع به ترتیب برابر با Λ ، \cdot ، \cdot ، Λ و π است. دو مجهول E_g و r در رابطه (π) 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 B از طریق برونیابی بخش خطی منحنی $\frac{1}{r}$ (αhv) حاصل میشود. برحسب π تا محور انرژی ($\cdot = \frac{1}{r}(\alpha hx)$) حاصل میشود. اگر این مقدار E_g درست باشد، با توجه به رابطه (π)، و در نتیجه رابطه زیر،

 $\ln(\alpha h v) = \ln B + r \ln(hv - E_g)$ (۴) $\ln(\alpha h v)$ باید بتوان همان مقدار r مفروض را از شیب منحنی (n(ahv) برحسب (r_g با این روش، اندازهٔ گاف $\ln(hv - E_g)$ انرژی نمونهها تعیین شد.

به روش اسپری پایرولیز.	تيتانات استرانسيم	لايەنشانى لايە نازك	پارامترهای بهینهٔ	جدول ۱
------------------------	-------------------	---------------------	-------------------	--------

مواد اوليه	ايزوپروپكسايد تيتانيم، استيل استون و استات استرانسيم	
آهنگ اسپری	۶ _/ ۶ cc/min	
جنس و دمای بستر	شیشه و دمای ⁰ C ۵۰۰	
فشار گاز حامل	۲٫۵ bar	
فاصلهٔ شیپوره تا بستر	۳۶ cm	

بحث و بررسی

چند نمونه از تصاویر میکروسکوپ نوری لایههای تهیه شده در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شدهاند. دیده می شود که رشد نمونهٔ لایه نازک اکسید تیتانیم به صورت رشد لایهبهلایه یا روش واندرمرو^۱ است و حاصل، لایهای کاملاً یکنواخت و شفاف است. ولی لایهٔ نازک اکسید استرانسیم به صورت دانهدانه رشد یافته است که با الگوی استرانسکی ـ کراستانف^۲ همخوانی دارد. توزیع دانهها تقریباً یکنواخت، ولی اندازهٔ آنها متفاوت است. بازپخت موجب تیرهتر شدن رنگ دانهها و تغییر شکل آنها می-شود. سطح لایهها پیوسته و بدون ترک خوردگی است. همچنین نمونههای چند لایهای نیز به روش استرانسکی ـ کراستانف رشد مییابند که به صورت دانههایی پراکنده در زمینهٔ اکسیدتیتانیم است. در نمونهٔ سهلایهای بازپخت شده زمینهٔ اکسیدتیتانیم است. در نمونهٔ سهلایهای بازپختشده زمینهٔ اکسیدتیتانیم است. در نمونهٔ سهلایهای بازپختشده



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ نوری لایههای نازک (الف) TiO₂ و (ب). SrO نشانده شده در دمای [°] ۵۰۰ بر بستر شیشهای پس از بازیخت.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ نوری لایهٔ TiO_۲/SrO/ TiO_۲ نشانده-شده در دمای ℃ ۵۰۰ بر بستر شیشهای (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت.

از مقایسهٔ تصاویر SEM نمونهٔ سهلایهای در شکل ۳ دیده می شود که نمونهها از دانههای خاکستری روشن در زمینهای تیره تشکیل شدهاند. تخلخل دانههای نمونهٔ بازپخت شده بیشتر است و اندازهٔ 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 Sr، و O با درصدهای متفاوتی یافت می شوند، در حالی که در زمینهٔ نمونهٔ بدون بازپخت، فقط عناصر Ti و O قابل دیده شدند. بنابراین، افزایش تخلخل با نفوذ لایه در یکدیگر همراه است. با توجه به ضعیفتر بودن پدیدهٔ نفوذ در نمونهٔ دولایهای نمونهٔ سهلایهای، به نظر می رسد که همگنی نمونهها با افزایش تعداد لایه های متوالی به بود می-یابد.

الگوهای پراش پرتو X تکلایههای SrO و TiO_r در شکل ۴ نشان داده شدهاند. این الگوها نشان میدهند که هر دو لایه متشکل از یک زمینهٔ آمورفند، که میتواند ناشی از بستر شیشهای و یا ترکیب باشد. مشاهده شد که گرچه فاز بلوری SrO حین فرایند افشانهای شکل میگیرد، ولی بلورکهای فاز TiO_r تنها پس از بازپخت در دمای C^o ۵۵۰ رشد مییابند.

۱- اگر بستر از جنس لایه نباشد آنگاه رشد رونشستی ناهمجنس لایـهلایـه یـا روش واندرمرو (Vander Merve) رخ میدهد.

۲- روش استرانسکی ـ کراستانف (Stranski-Krastanov)، نوع دیگر رشد رونشستی ناهمجنس است.



شکل ۳ تصاویر SEM نمونهٔ TiO_r/SrO/TiO_t نشانده شده در دمای [°] ۵۰۰ بر بستر شیشهای (الف) پیش از بازپخت و (ب) پس از بازپخت.



شکل ۴ طرحهای پراش پرتو X نمونه (۱) TiO_۲ و (۲) SrO نشانده شده به روش اسپری پایرولیز در دمای C^o ۵۰۰ بر بستر شیشهای.

در طرح پراش نمونهٔ سهلایهای بازپختشده در شکل ۵، فاز تیتاناتاسترانسیم مشاهده شد. برای این ترکیب، ساختار مکعبی با گروه فضایی Pm۳m و پارامتر شبکهای ۸ R = r,۹۳ تأیید شد که برازش خوبی با گزارشهای موجود دارد [۸]. شاخصهای میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار، شاخصهای میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار، شاخصهای میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار، شاخصهای میلر وابسته به دسته صفحات بلوری این ساختار، زروی قلههای پراش مشخص شدهاند. علاوه بر فاز ۲TiO، زرات نسبتاً درشتتر فاز SrO نیز در این نمونه حضور دارند. اما، فازهای دوتایی پراکنده مثل SrTi O_{1} و $Sr_{7}Ti_{7}O_{1}$ مشاهده نشدند [۹]. انتظار میرود که با افزایش دمای بازپخت و نیز تعداد لایههای متوالی نهشتهٔ، ناشی از اثرهای رشد دانهای، بلورکهای فاز SrTiO رشد کرده و نمونه تک فاز شود.

طیف تراگسیلی و در آشامی لایهها در شکل ۶ نشان داده شدهاند. مشاهده میشود که بیشینهٔ تراگسیل در ناحیهٔ مرئی (۸۰۰ تا ۸۰۰ می (۸۰۰ می دهد. بازپخت موجب جابهجایی لبهٔ 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 ساختاری و رشد دانهها باشد. در طیف تراگسیلی نمونهها (به ناشی از یکنواختی و همواربودن لایههای تهیه شده است. پس ناشی از یکنواختی و همواربودن لایههای تهیه شده است. پس از یافتن دو مکان طول موج با بیشترین درصد تراگسیل از منحنیهای آنها، و با استفاده از رابطهٔ (۱)، ضخامت لایهها برآورد شد که نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شدهاند.



شکل ۵ طرحهای پراش پرتو X نمونه TiO_r/SrO/ TiO نشاندهشده به روش اسپری پایرولیز در دمای ⁰^o ۵۰۰ بر بـستر شیـشهای (۱) پـیش از بازپخت و (۲) پس از بازپخت.



شکل ۶ منحنیهای جذب و تراگسیل نمونههای (۱) ،TiO، (۲) ،TiO، بازپخت شده، (۳) ،TiO، /SrO/ TiO و (۴) TiO،/SrO/ TiO بازپخت شده.

	,	<u> </u>	•,
t (nm)		، نازک	نمونه لايه
518			TiO_{τ}
7 • 1		ېخت شده	TiO _۲ باز
781		TiO ₇ /Si	rO/TiO ₇
278	شده	TiO _۲ /Si باز پخت	rO/TiO ₇

جدول ۲ ضخامت برآورد شدهٔ نمونههای مختلف.

آمده با مقادیر تجربی گزارش شده همخوانی خوبی دارند [۶ تا ۱۱].

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

گاف نواری نمونهها پس از بازپخت با استفاده از روابط (۲) و (۳) محاسبه شد که نتایج حاصل در جدول ۳ دیده میشوند. گاف نواری محاسبه شده برای تمام نمونهها گذار مستقیم ۲=۰/۵ (شکلهای ۲ و ۸) 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 لایهٔ 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.

است).

شماره مرجع	Eg (eV)	نمونه لايه نازک
	٣,٣٩٣	ΤiΟ _۲
	۳٫۳۴۱	TiO _r بازپخت شده
[11.8]	٣٫۴	ΤiΟ _۲
	۳,۳۸۴	$TiO_{\tau}/SrO/TiO_{\tau}$
	۳٫۳۹۴	TiO _r /SrO/TiO _r باز پخت شده
[۲، ۲۰]	۳,۴۳	روش سل-ژل) SrTiO _r

جدول ۳ نتایج اندازه گیری گاف نواری نمونه ها در مقایسه با بعضی از مراجع ذکر شده.



شکل ۷ منحنیهای تأیید کننده گذار مستقیم در نمونههای (الف) TiO_r/SrO/ TiO_t و (ب) TiO_r/SrO/ TiO_t (خط چین مربوط به نمونهٔ پـس از بازپخـت



شکل ۸ منحنیهای گذار غیرمستقیم در نمونههای (الف) TiO_r و (ب) TiO_r/SrO/ TiO (خط چین مربوط به نمونهٔ پس از بازپخت است).

[9] S. Sturm, A. Recnike, M. Ceh, "Nucleation and growth of planer faults in sro-excess SrTiO₃", 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_T به صورت لایهنشانی سه مرحلهای لایه-های TiO_T/SrO/TiO_T به روش [پیرولیز] افشانهای پایرولیز ساخته شدند. نمونههای تهیهشده بسبلور با ساختار دانهای هستند. گرچه لایهٔ نازک حاصل تکفاز نیست، ولی پیشبینی میشود که بازپخت در دماهای بالاتر از ^{O°} ۵۵۰ و افزایش تعداد لایههای متوالی نهشته، موجب تکفاز شدن نمونه شود.

نتایج اندازه گیری های اپتیکی نشان میدهند که شفافیت نمونه ها در گسترهٔ مرئی پس از بازپخت بهبود مییابد. ضخامت لایه ها در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ nm است و گاف نواری آنها با مقدار گزارش شده (۳٬۴ eV) مطابقت دارد، و نیز بررسی های انجام شده، گذار مستقیم از نوار ظرفیت به نوار رسانش را تأیید می کند.

مراجع

[1] T. Hiibert, U. Beck, H. Kleinke, "Amorphous and nanocrystalline SrTiO₃ 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 Physics77 (2002) pp. 938-944.

[7] M. N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra, "Structural, optical, and dielectric properties of sol-gel derived SrTiO₃ 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.