

磁控溅射法制备 BaTiO_3 薄膜及其结构与光学性能刘次捷^{1,2,3}, 王思旭¹, 李 为¹, 马云鹏¹, 陈昌富¹, 于 涵¹, 张洪雷^{2,3}, 邓晨光¹, 李 千¹

(1. 清华大学材料学院, 北京 100084; 2. 诺丁汉大学卓越灯塔计划(宁波)创新研究院, 浙江 宁波 315020;

3. 宁波诺丁汉大学理工学院, 浙江 宁波 315100)

摘 要: BaTiO_3 (BTO) 薄膜因其优异的压电性、铁电性和非线性光学性能, 在电光功能材料领域具有广泛的应用前景。本工作采用射频磁控溅射法, 在(001)(La,Sr)(Al,Ta)O₃ (LSAT)与(110) GdScO₃ (GSO)单晶衬底上成功外延沉积了 BTO 薄膜, 研究了衬底温度、靶材与基板之间的距离(靶基距)、O₂ 与 Ar 的体积比、射频功率及溅射时间等参数对薄膜结晶取向、生长速率及表面形貌的影响规律。结果表明, 衬底温度是影响 BTO 薄膜结晶取向的关键因素: 当沉积温度低于 500 °C 时, 薄膜呈非晶态, 需经后续退火处理形成 *a*-轴取向; 而当沉积温度高于 600 °C 时, 可直接获得具有 *c*-轴取向的结晶薄膜。进一步通过二次谐波产生(SHG)测试验证了薄膜的相结构与极化畴结构。研究明确了 BTO 薄膜的最佳沉积工艺条件, 为其在铁电器件、压电传感器及集成光电子系统等领域的应用提供了重要技术支撑。

关键词: 钛酸钡薄膜; 射频磁控溅射; 薄膜材料; 二次谐波产生

中图分类号: TB383.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2479-10

网络出版时间: 2025-08-25



铁电薄膜材料及其器件因在电光调制和非线性光学等领域有广泛的应用前景而受到广泛关注^[1]。得益于其优异的自发极化特性, 铁电材料已被广泛应用在制备电光调制器、非线性光学器件以及压电换能器等功能器件领域^[2-6]。然而, 尽管铁电材料具有诸多优势, 对其光学性能与电光响应的进一步优化仍面临关键挑战。为实现性能提升, 亟须发展具备合适带隙、强光-物质相互作用以及优异结晶质量的铁电材料^[7]。在众多铁电材料中, 钙钛矿结构的 BaTiO_3 (BTO) 因其优异的压电性、铁电性、挠曲电效应以及显著的非线性光学性质, 被认为是最具有应用潜力的研究对象之一。基于 BTO 薄膜在调制器、相位调控器及集成光子电路等电子与光电子器件中展现出的广阔应用前景。为充分发挥其功能特性, 制备具有高度结晶质量与可控取向结构的 BTO 薄膜成为了关键的技术环节^[8]。

目前, 已有多种方法被用于制备 BTO 薄膜, 包括激光分子束外延(LMBE)、脉冲激光沉积(PLD)、溶胶-凝胶法、原子层沉积(ALD)、金属有机化学气

相沉积(MOCVD)及射频(RF)磁控溅射法等^[9-14]。其中, 磁控溅射因其在成分控制、膜层均匀性及大面积衬底兼容性方面表现出色, 已成为一种极具潜力的规模化制备方法^[15-16]。除沉积方法外, 衬底的选择对于决定 BTO 薄膜的结构与功能特性也具有关键作用。当前研究较多的衬底材料包括 SrTiO_3 、 MgO 、 LaAlO_3 及单晶硅等^[17-23]。衬底所引发的晶格失配及热膨胀系数差异会显著影响薄膜的结晶质量、应变状态与结晶取向等结构特性。例如, 在 Si(100) 衬底上通常形成无明显择优取向的多晶 BTO 薄膜, 而在与其晶格参数匹配较好的 MgO 和 SrTiO_3 等单晶衬底上, 则可实现高度(001)取向的外延生长, 获得结构更加完整的 BTO 薄膜^[24-27]。衬底选择的多样性为调控薄膜性能提供了灵活选择的平台, 为电光器件的应用奠定了基础。

尽管上述方面已取得显著进展, 但在通过磁控溅射法精确控制 BTO 薄膜的微观结构和功能性能方面仍面临较大挑战。衬底温度、靶基距、沉积角度、O₂ 与 Ar 的体积比及射频功率等关键参数均会

收稿日期: 2025-04-18。 修订日期: 2025-05-16。

基金项目: 国家自然科学基金项目(12474087); 北京市自然科学基金(JQ24011, Z240008)。

第一作者: 刘次捷(2000—), 女, 博士研究生。

通信作者: 李 千(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-04-18. Revised date: 2025-05-16.

First author: LIU Cijie (2000—), female, Doctoral Candidate.

E-mail: shxcl4@nottingham.edu.cn

Correspondent author: LI Qian (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: qianli_mse@tsinghua.edu.cn

对薄膜的结构、电性能和光学性能产生重要影响。基于此, 本文采用磁控溅射法制备了具有 c 轴择优取向的 BTO 薄膜, 系统地研究了溅射工艺参数对薄膜结构及电光性能的影响规律。 c 轴取向是实现优异铁电与压电性能的关键, 对制备高性能电光器件具有重要意义^[28]。通过系统优化溅射工艺参数, 确定了最佳沉积条件, 并采用二次谐波产生(SHG)测试对薄膜的畴结构进行表征, 进一步揭示了生长条件和薄膜的介观结构的关联。

1 实验

1.1 BaTiO₃ 薄膜的制备

采用射频磁控溅射法, 分别在(001)取向的 LSAT 衬底和(110)取向的 GSO 衬底上沉积了外延的 BaTiO₃ (BTO)薄膜。溅射靶材采用直径为 2 in 的陶瓷 BaTiO₃ 靶材, 沉积过程中控制系统腔体压力为 1.5 Pa, 实验过程中研究了纯 Ar 及不同体积配比的 Ar/O₂ 混合气体作为溅射气氛的情况。BTO 薄膜分别在室温(25)、350、500、550、600、650、700 °C 和 750 °C 的基片温度下进行磁控溅射沉积。射频功率设定为 50 W 和 75 W, 对应的功率密度分别约为 2.47 W/cm² 和 3.70 W/cm²。为确保薄膜质量, 每次沉积前均对靶材进行 10 min 的预溅射处理, 并使用样品遮挡盖隔离衬底, 以去除表面杂质并维持靶材成分的稳定性与洁净度。

1.2 薄膜结构表征

采用 X 射线衍射仪(SmartLab, Rigaku, Cu-K α_1 source, Ge(220) monochromator)对薄膜结构进行分析。测试内容包括耦合 θ - 2θ 扫描、摇摆曲线(RC)、X 射线反射率(XRR)及倒易空间映射(RSM), 所有数据均通过 PIXcel3D 探测器获取。薄膜表面形貌及均方根(RMS)粗糙度通过原子力显微镜(AFM, MFP-3D, Asylum Research)在轻敲模式下进行测量。薄膜的畴结构进一步通过二次谐波产生(SHG)测试进行表征与验证。

1.3 扫描电子显微镜(SEM)与无窗能量色散 X 射线谱(EDS)联合分析

样品的微观结构与成分分析采用 Zeiss GeminiSEM 500 型场发射扫描电子显微镜(SEM)结合无窗能量色散 X 射线光谱(EDS)仪进行表征。通过 EDS 光谱获取 Ba 与 Ti 元素的摩尔比, 以分析薄膜的化学计量特征。测试过程中加速电压设定为 20 kV, 所采用的无窗 EDS 探测器对低能 X 射线具有更高的探测灵敏度, 从而显著提升了成分分析的

准确性与分辨能力。

1.4 二次谐波产生(SHG)测试^[29–31]

SHG 测试采用自主搭建的激光扫描显微系统进行。使用 Ti:Sapphire 飞秒激光器作为 1 ω 激发光源, 输出脉冲宽度为 35 fs, 中心波长为 800 nm, 平均功率范围为 50~200 mW。通过电动半波片调控基频光的偏振态, 并利用 Glan-Taylor 棱镜分析 SHG 信号的偏振状态。极化测试通过同步调节基频光与 SHG 信号的偏振方向, 获取 SHG 极化响应谱, 以模拟样品在不同方位角下的响应行为。在 45°入射构型下, 1 ω 激光束经数值孔径约 0.5 的凸透镜耦合至样品表面; 样品以 45°倾角放置, 使得垂直反射方向上的 2 ω 信号能够沿相同光路采集, 实现反向散射几何下的信号探测。

1.5 椭偏测试

采用光谱型椭圆偏振光谱仪(UVISEL plus, Horiba Scientific)对 BTO 薄膜的消光系数(k_0)与普通折射率(n_0)进行测试。测试过程中首先评估了入射光的偏振特性, 随后基于经典 Lorentz 模型进行曲线拟合, 以获得 n_0 和 k_0 的变化曲线。椭偏拟合中得到的薄膜厚度经 XRR 实测结果验证, 二者具有良好的 consistency。

2 结果与讨论

2.1 BaTiO₃ 薄膜的生长行为

图 1 为磁控溅射的原理图与四方相 BaTiO₃ 晶体结构示意图。由图 1a 可见, 用辉光放电等离子体中的高能离子轰击靶材(阴极), 使其表面原子溅射脱离, 并沉积于衬底表面形成薄膜。由图 1b 和图 1c 可见, 衍射谱中主峰位于约 44°, 对应 BaTiO₃ 的(002)晶面, 但在 GSO(110)衬底上以 750 °C 生长的 BaTiO₃ 薄膜中观察到了 Laue 振荡(见图 1c), 表明该薄膜具有较高的平整度。在 GSO 衬底上, 较高的沉积温度有助于提高 BTO 薄膜的结晶度和择优取向, 主峰强度的增强亦验证了结晶质量的提升。

利用 Scherrer 方程对 BTO 薄膜的面外相干长度进行了估算, 其计算公式如下:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸; K 为形状因子(通常取 0.89); λ 为 X 射线波长(1.5406 Å); β 为衍射峰的半高宽(FWHM); θ 为布拉格角。

表 1 为基于 Scherrer 方程估算的 BTO 薄膜垂直厚度随沉积温度变化的趋势。尽管式(1)主要适用于

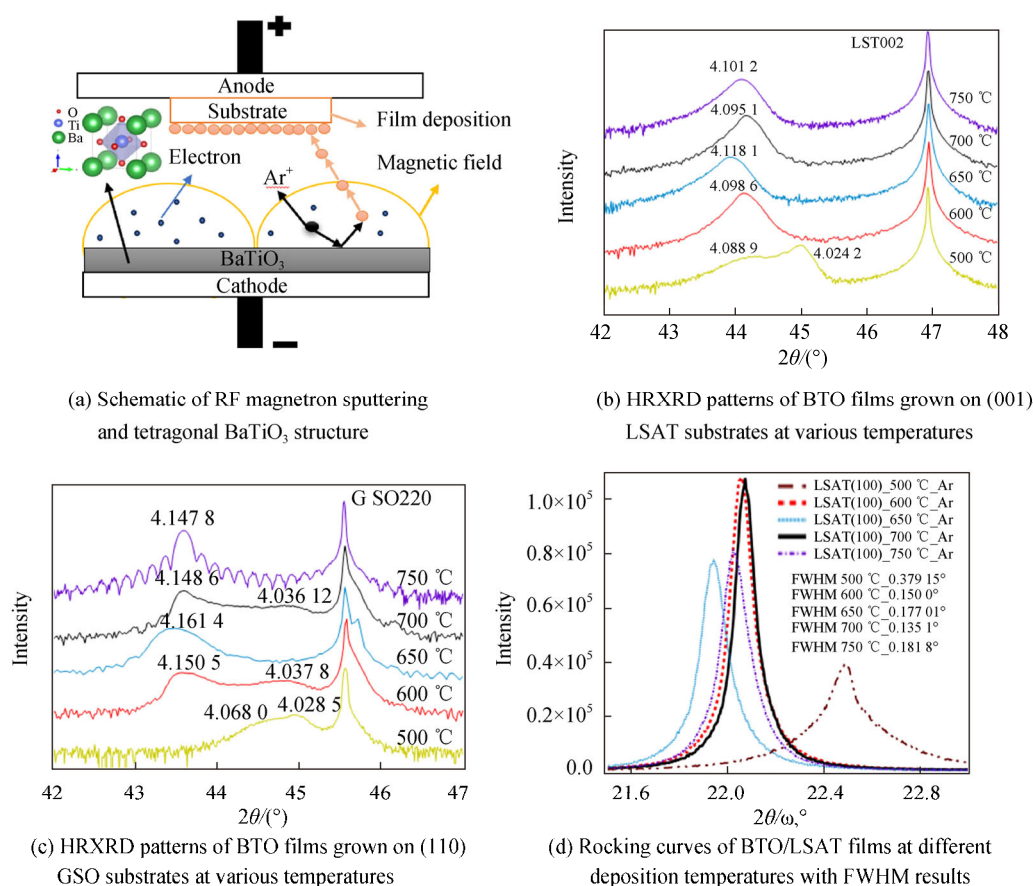


图 1 BTO 薄膜在 LSAT 与 GSO 衬底上不同温度下的沉积示意图及 XRD 谱

Fig. 1 Schematic of BTO film deposition and corresponding HRXRD patterns and rocking curve results on LSAT and GSO substrates at different temperatures

表 1 不同沉积温度下 BTO 薄膜的 FWHM 及由 Scherrer 方程估算的垂直相干长度

Table 1 FWHM and out-of-plane coherence length of BTO thin films at different deposition temperatures calculated using Scherrer equation

Temperature/ °C	FWHM (001) LSAT	Coherence length (LSAT)/nm	FWHM (110) GSO	Coherence length (GSO)/nm
600	0.281 4	30.22	0.352 8	24.1
650	0.339 7	25.03	0.409 0	20.79
700	0.262 4	32.41	0.174 7	48.67
750	0.316 6	26.86	0.141 8	59.97

FWHM is full width at half maximum; LSAT is (La,Sr)(Al,Ta)O₃; GSO is GdScO₃.

多晶材料中晶粒尺寸的估算,但在本工作中,仅将其作为一种简化手段,用于比较不同温度下薄膜生长速率的相对变化。对于生长在 LSAT 基底上的 BTO 薄膜,薄膜厚度从 600 °C 的 30.22 nm 降至 650 °C 的 25.03 nm,在 700 °C 达到峰值 32.41 nm,然后在 750 °C 降低至 26.86 nm,这一非线性趋势表明,中等沉积温度有利于促进外延生长,而在较低

或较高温度下,薄膜生长可能因受到原子迁移率不足或缺陷增多的共同影响而受限。图 1d 所示的 XRD 摇摆曲线进一步佐证了上述分析观点,其中,700 °C 样品具有最小的 FWHM,反映出更优的结晶质量。

在 GSO 基底上,薄膜的厚度在较低温度下保持稳定,但在 750 °C 时显著增加至 59.97 nm,同时伴随(110)衍射峰 FWHM 的减小,说明较高的原子扩散性和晶格有序性促进了薄膜质量的提升与单晶的生长。此外,先前观察到的 Laue 振荡与本次薄膜厚度的增长趋势相互印证,进一步确认了薄膜具有较高的结晶度和优异的结构质量。

2.2 BaTiO₃ 薄膜的应变特征

图 2 为在不同沉积温度下 BaTiO₃/LSAT 薄膜 (103) 衍射位点的 XRD 倒易空间映射图。由图 2a~图 2e 可见,500 °C 样品的 RSM 图显示薄膜处于典型的张应变状态,从其 *c/a* 的值小于 1 以及 BaTiO₃ 与 LSAT 的(103)衍射峰之间存在明显分离可见,薄膜与衬底之间存在晶格常数的不匹配、面外方向受到压缩。在较低沉积温度下,由晶格失配引发的应

变较为显著,导致薄膜同时产生面内与法向的应变;而在较高温度(600 °C、650 °C、700 °C和 750 °C)条件下, c/a 的值略大于 1,表明薄膜逐渐趋于松弛状态,应变程度降低。此过程中,衍射峰沿面内方向(q_x)出现展宽与偏移,也反映了应变的部分释放。

图 2f 所示, c/a 的值随温度变化趋势进一步印

证了上述结论:该比值从 500 °C 时的 0.98 稳步上升至 750 °C 时略高于 1,说明随沉积温度升高,薄膜逐渐释放由 LSAT 衬底所引入的压应变,其结构朝向更为松弛有序的状态演化。 c/a 的值的增大趋势与衍射峰展宽现象相一致,进一步佐证了温度升高过程中薄膜随应变产生逐步松弛的过程。

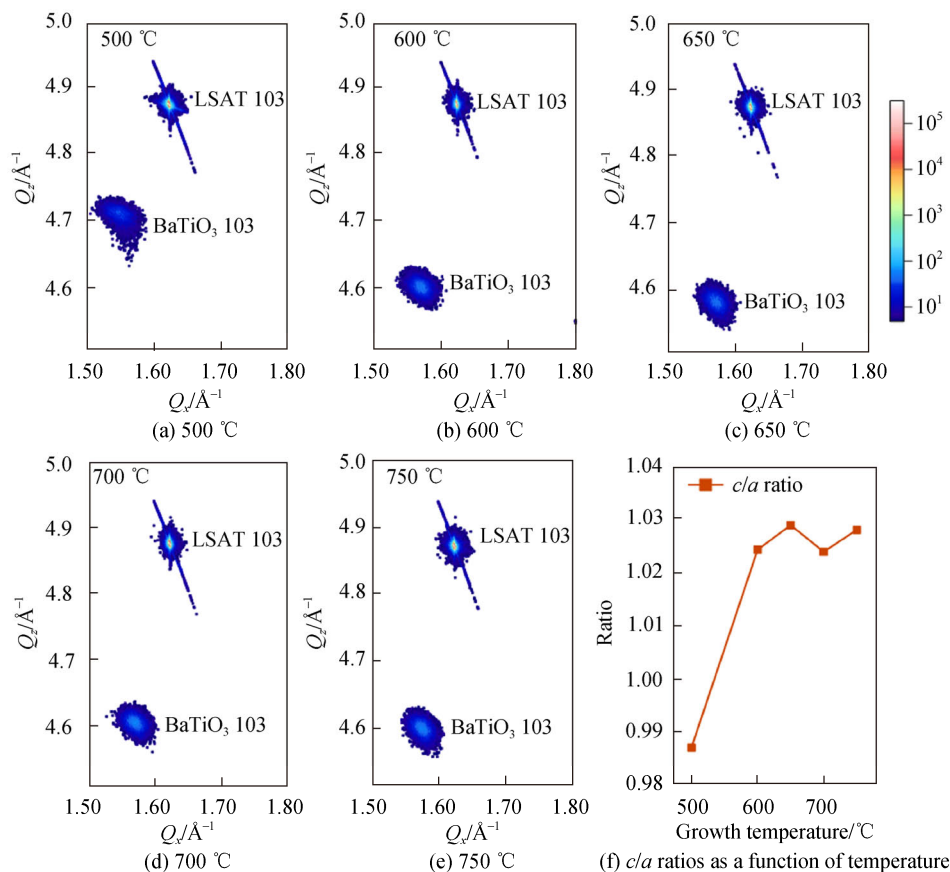


图 2 不同沉积温度下 BaTiO₃/LSAT 薄膜的(103)倒易空间映射图及 c/a 的值随温度的变化

Fig. 2 Reciprocal space mappings (RSMs) of BaTiO₃/LSAT films around (103) reflection and temperature-dependent variation of c/a ratio

为进一步量化温度对薄膜晶格畸变与应变状态的影响,计算了不同沉积温度下 BTO/LSAT 薄膜的面内晶格常数 a 、面外晶格常数 c ,以及相对于 LSAT 衬底 ($a=3.868$ Å)的面内与面外应变,结果如表 2 所示。由表 2 可知,500 °C 时样品的面内应变为 4.83%,面外应变为 3.46%,表明薄膜在初始阶段承受显著的张应变状态,且尚未实现有效的应变释放。随着沉积温度升高,面内应变逐步减小至 3.08%,说明薄膜逐渐向松弛态演化;而面外应变则同时上升至约 5.95%,反映出薄膜在垂直方向发生晶格拉伸与面内应变释放所引起的晶格畸变重分布有关,这一应变演化趋势与 c/a 值的变化保持一致,进一步表明沉积温度不仅会影响薄膜厚度与结晶性能,还显著调控其晶格结构与应力状态。在中、高温范围

(600~750 °C),面内应变趋于饱和, c/a 的值稳定在略大于 1 的区间,反映出薄膜趋于部分松弛但仍保有一定张应变特征的外延状态。

表 2 不同沉积温度下生长于 LSAT(100)衬底的 BTO 薄膜的晶格常数及对应的面内与面外应变

Table 2 Lattice parameters and corresponding in-plane and out-of-plane strain of BTO films grown on LSAT(100) substrates at different deposition temperatures

Temperature/°C	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	In-plane strain/%	Out-of-plane strain/%
500	4.054 821	4.001 974	4.83	3.46
600	3.999 04	4.095 675	3.39	5.89
650	3.996 962	4.112 011	3.33	6.31
700	3.997 282	4.092 379	3.34	5.80
750	3.987 082	4.098 305	3.08	5.95

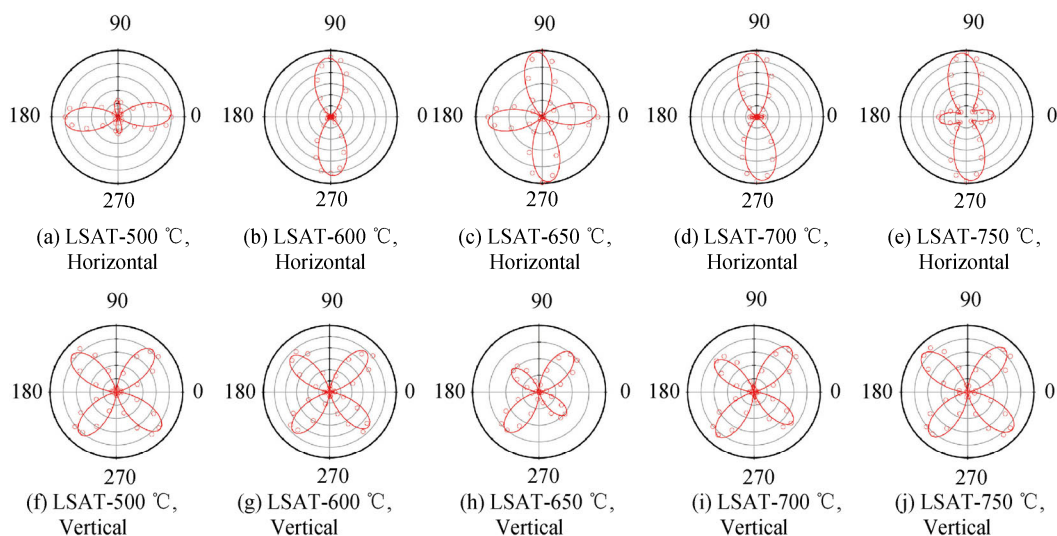
GSO 衬底与 BTO 晶格匹配较好(失配约+0.5%), 在高温下有利于促进应力释放和有序外延, 从而显著提升薄膜的结晶质量。高温下 GSO 上的 BTO 薄膜表现出更清晰的干涉条纹, 表明其结晶性能提高。相比之下, LSAT 与 BTO 的晶格失配较大(约+3.1%), 高温下易引发位错形成和应力积累, 抑制了结晶质量的进一步提升。因此, 在 LSAT 衬底上, BTO 薄膜的结构质量随温度变化呈现出非单调变化趋势。

2.3 BaTiO₃ 薄膜的极化畴结构

初步测试表明, BTO/GSO 体系在极化行为上与 BTO/LSAT 表现相近, 为避免冗余并聚焦于结构—性能关系的深入探讨, 选取了 BTO/LSAT 体系作为

主要研究对象。实验装置采用 45° 入射角将激光束照射至铁电薄膜样品表面, 并以反射几何构型采集所产生的 2 次谐波(SHG)信号。

图 3 为不同极化条件下的 SHG 极化响应结果, 包括输入偏振角分别为 0°(水平)和 90°(垂直)时所获得的极坐标图。由图 3 可见, 对于在沉积温度 500 °C 制备的 BaTiO₃ 薄膜, 其水平偏振结果呈现出二重对称性, 并在 90° 方向缺失特征瓣状信号, 表明该温度下以面内偏振畴为主, 对应四方 4mm 点群对称性。对于在沉积温度 600 °C 下制备的样品(见图 3b), 也表现出类似的二重对称图样, 但此时在 0° 方向出现信号缺失, 提示该样品中主要为法向极化畴。



Lines represent model-fitting results corresponding to measured data points (Hollow circles). An average laser power of approximately 100 mW was used during these measurements.

图 3 在 0° 和 90° 输出偏振条件下的 BaTiO₃ 薄膜 SHG 极化响应结果

Fig. 3 Polarization-dependent SHG results at 0° and 90° output polarization conditions

继续升高沉积温度(见图 3c~图 3e), SHG 极化图形基本延续了 600 °C 的特征, 但在 0° 方向的 SHG 强度出现差异, 表明随着温度升高, 畴结构受到显著调制。尽管极化响应呈现出一定变化, 但法向极化畴始终占据主导地位。由图 3f~图 3j 可见, 在垂直偏振条件下的极化响应图谱均呈现典型的四重对称结构, 且瓣状图固定在±45° 方向, 这与 BaTiO₃ 薄膜服从四方 4mm 点群对称性一致, 且表明垂直 SHG 测试对具体畴结构不敏感。上述结果表明, 沉积温度对 BaTiO₃ 薄膜畴结构具有显著的调控作用, 较高温度会破坏面内极化畴的稳定性, 促使薄膜形成更复杂的多畴结构; 相反, 在沉积温度 500 °C 制备的薄膜结晶性能良好, 畴结构以面内极化为主。

2.4 BaTiO₃ 薄膜表面形貌分析

图 4 为在不同沉积温度下沉积于 LSAT 衬底上

的 BTO 薄膜的 AFM 表面形貌图。由图 4a~图 4e 可见, 随着沉积温度的升高, 薄膜表面形貌表现出明显的演化趋势。在 500 °C 条件下, 薄膜表面的粗糙度较高, 且可观察到明显的微观结构特征, 这主要归因于低温下晶体生长不足, 原子迁移能力受限, 从而导致薄膜初始生长阶段表面粗糙度较大、应变较强。随着沉积温度升高至 600、650、700 °C 和 750 °C, 薄膜表面逐渐变得平整。特别是在 600 °C 沉积的样品, 其表面均方根(RMS)粗糙度最低, 仅为 1.175 nm, 表明该温度下可获得最优的表面平整性。当沉积温度进一步升高至 650~750 °C 时, 薄膜的 RMS 粗糙度略有上升, 处于 1.305~1.723 nm 范围内, 这与晶格应变弛豫过程中出现的台阶聚集或缺陷形成有关。整体趋势表明, 中等沉积温度(约 600~700 °C)有利于表面原子

扩散与应变释放, 从而提升薄膜表面质量。AFM 测试结果与前述的 XRD 结构分析及 XRR 表面密度

分析结果相一致, 进一步说明温度控制对于获得高质量 BTO 薄膜具有关键作用。

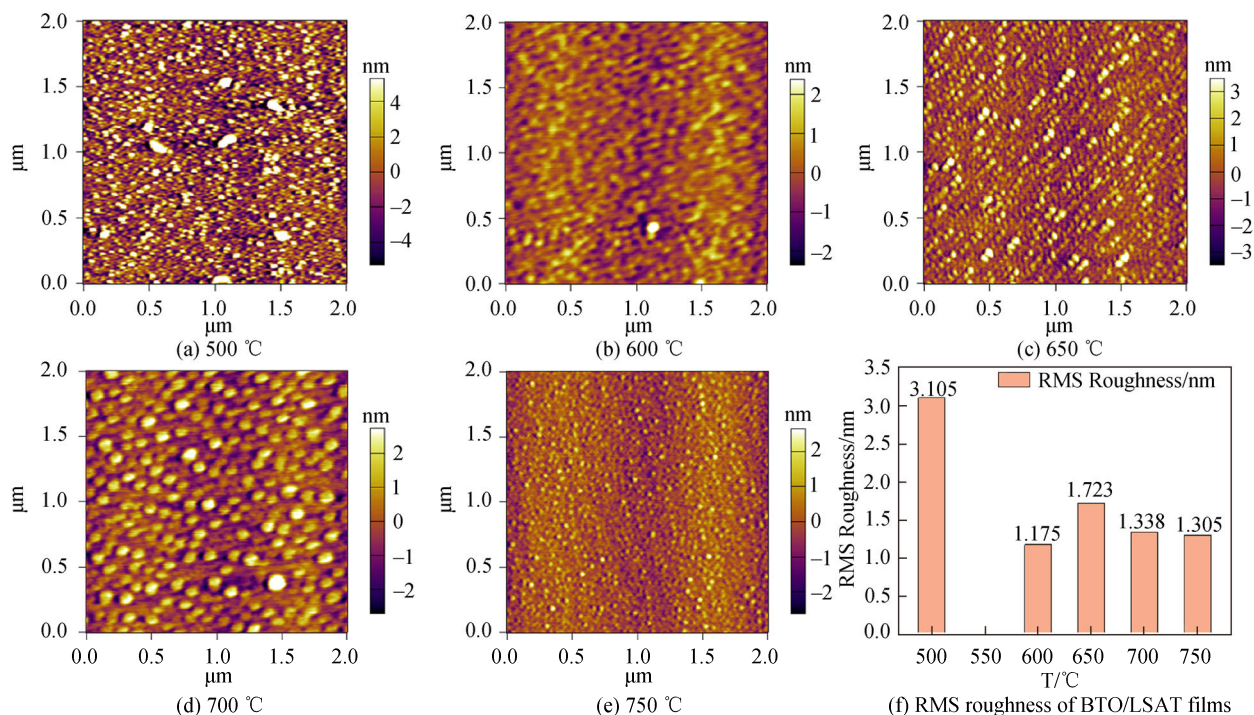


图 4 不同沉积温度下沉积于 LSAT 衬底上的 BTO 薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 4 AFM topography images of BTO films deposited on LSAT substrates

2.5 BaTiO₃ 薄膜厚度与光学性质

图 5 为在不同沉积温度(500~750 °C)沉积于(001)LSAT 衬底的 BaTiO₃ 薄膜的光学与结构特性。由图 5a 可见, 薄膜的普通折射率(n_0)与消光系数(k_0)均随沉积温度变化而发生显著的变化。由图 5b 可见, 薄膜厚度与生长温度之间整体趋势呈现非线性特征。500 °C 条件下样品厚度最高(约 80 nm); 随后在中等温度区间(600~650 °C)显著下降至约 50 nm, 进一步升温至 700~750 °C 时, 厚度略有回升。该变化趋势源于沉积温度对生长动力学与成膜机制的综合调控。在较低温度(500 °C), 尽管原子迁移率有限、结晶质量较差, 但较高的成核密度和有限的表面重排效应促使沉积物在垂直方向快速堆积, 形成较厚薄膜。随着温度升高至中等区间, 薄膜生长趋于有序, 原子在表面的扩散性能增强, 促进横向扩展而非垂直堆积, 从而导致厚度下降。在更高温度(700 °C 及以上)下, 沉积粒子的动能提升、界面稳定性增强及晶格匹配改善共同作用, 有助于薄膜垂直生长速率的回升, 表现为厚度的适度增加。图 5c 所示的 XRR 曲线进一步支持了上述趋势。在低温(500 °C)条件下, 反射干涉条纹衰减迅速, 指示薄膜具有较高的界面粗糙度; 而在高温条件(尤其是 700 °C)下, 反射条纹清晰且衰减最缓, 表明该条件下薄膜具有

最佳的结晶性与表面/界面质量, 这一结论与图 1e 中摇摆曲线结果相互印证。此外, 图 5d 所示的 XRR 拟合厚度结果与椭圆偏测量结果高度吻合, 进一步验证了 2 种测量方法在评估薄膜厚度方面的可靠性与互补性。

除了温度的影响之外, 对沉积参数(如靶基距、沉积角度、溅射气氛和射频功率)也进行了系统优化, 以提高沉积速率和薄膜均匀性。为提高溅射速率, 将靶材与基板的距离设置为最小可用值 12.5 cm, 并在此基础上研究了 20°~40°范围内的沉积角度对薄膜生长的影响。在这些角度中, 以 30°的沉积角度获得了最均匀的薄膜。由于设备限制, 该角度对应的靶材与基板的距离为 13.361 cm。在这一条件下, 最高的沉积速率和优异的薄膜均匀性得以同时实现。

溅射气体的组成也起着关键作用。纯氩气氛下进行沉积获得了最高的沉积速率和最好的薄膜质量。相比之下, 向等离子体中引入氧气, 并采用氩气与氧气的体积比为 4:1 和 2:1 的气氛, 显著降低了沉积速率并降低了薄膜的均匀性, 这是由于溅射效率降低和氧气散射效应引起的。此外, 将射频功率从 50 W 增加到 75 W 可有效提高沉积速率, 同时保持了良好的薄膜质量。50 W 时沉积的薄膜生长过慢, 因此, 75 W 是最佳选择。

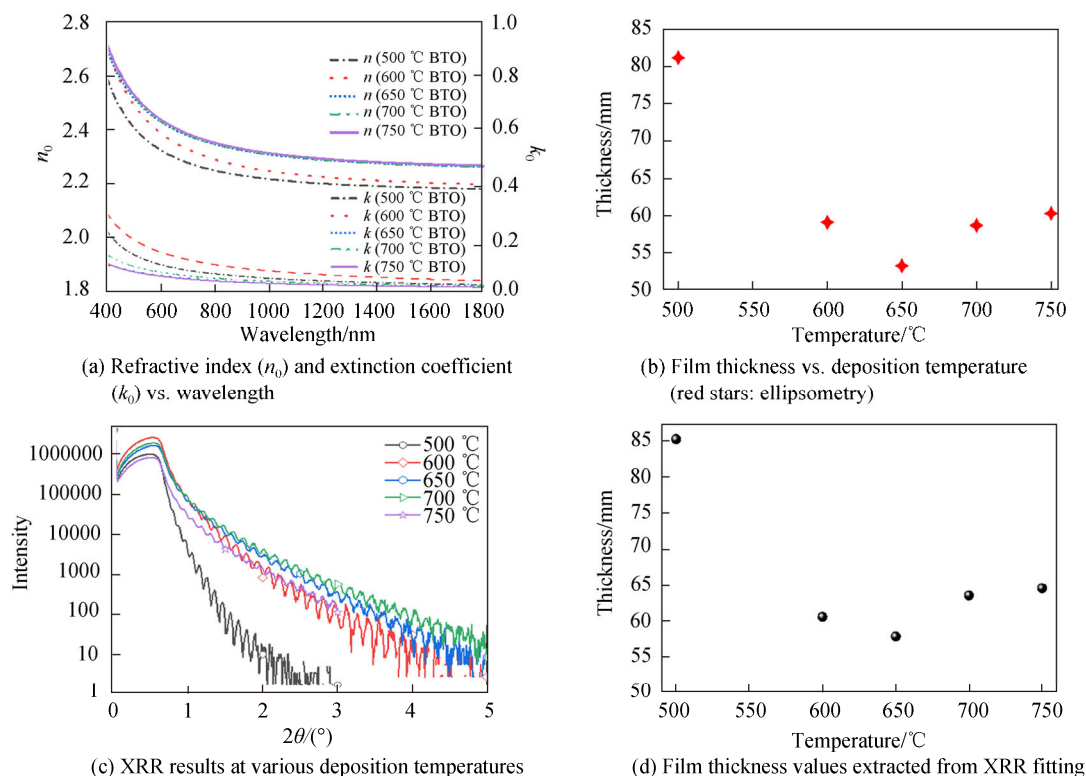
图 5 不同沉积温度条件下沉积于 (001) LSAT 衬底的 BaTiO₃ 薄膜的光学与结构特性Fig. 5 Optical and structural characterizations of BaTiO₃ films deposited on (001) LSAT substrates at different temperatures

表 3 为优化后的沉积参数。由表 3 可知, 30° 的沉积角度(对应靶材与基板的距离为 13.361 cm)、纯氩气气氛和 75 W 的射频功率组合被确定为最佳条件。

表 3 优化的沉积参数及其对 BTO 薄膜沉积速率和薄膜均匀性的影响

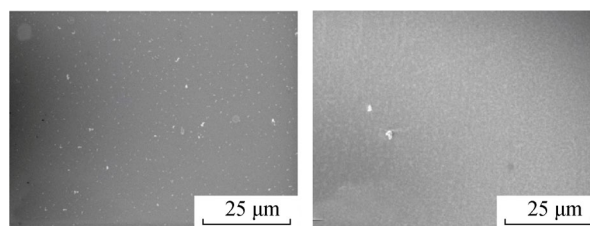
Table 3 Optimized deposition parameters and their effects on deposition rate and uniformity of BTO thin films

Parameter	Experimental range	Optimized value	Effect
Temperature	25 °C, 350 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C	650 °C	Smoothest surface morphology (lowest RMS roughness)
Target-substrate distance	12.5–17.5 cm	13.361 cm	Highest deposition rate
Deposition angle	20°, 25°, 30°, 35°, 40°	30°	Best thickness uniformity
Sputtering atmosphere	Ar, O ₂ /Ar	Ar	Highest deposition rate and best film quality
RF power	50W, 75W	75W	Optimal deposition rate

2.6 BaTiO₃ 薄膜成分分析

图 6 为在(001)LSAT 衬底上制备的 BTO 薄膜的

SEM 照片。由图 6 可见, 与室温样品相比, 650 °C 条件下薄膜表面更为光滑, 结构更致密, 说明高温有助于晶体生长和应变释放。650 °C 与室温样品的 EDS 分析结果见表 4, 尽管使用的是摩尔比 1:1 的 Ba/Ti 靶材, 实际沉积的薄膜中 Ba/Ti 摩尔比偏离理



(a) 650 °C (b) Room temperature

图 6 在(001)LSAT 衬底上制备的 BTO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of BTO film grown at (001) LSAT

表 4 在(001)LSAT 衬底上制备的 BTO 薄膜的 EDS 分析结果
Table 4 EDS analysis results of BTO thin films deposited on (001) LSAT substrates

Temperature	n		$n(\text{Ba}) : n(\text{Ti})$
	Ba	Ti	
650 °C (Sample 1)	1.62	1.99	0.81/1.00
650 °C (Sample 2)	1.68	2.53	0.66/1.00
Room temperature	2.5	2.59	0.97/1.00
	2.68	3.46	0.77/1.00

n in mole.

想值, 在 0.66~0.97 范围内波动, 说明离轴磁控溅射易引发非化学计量现象, 导致晶格应变并促进 c 畴优先生长。

3 结论

1) 本工作采用射频磁控溅射法在(001)取向的 LSAT 衬底和(110)取向的 GSO 衬底上成功制备了外延 BaTiO₃(BTO)薄膜, 并系统地分析了其结构特性、形貌特征、成分组成与光学性能。XRD 结果显示, 所制备薄膜晶相主要为四方相 BaTiO₃, 且具有明显的(001)取向择优特征, 证实了其外延生长特性。其中, GSO 衬底在 750 °C 制备的薄膜结晶性最佳, 可观察到明显的 Laue 振荡条纹。

2) 靶基距、沉积角度、O₂/Ar 体积比及射频功率等参数对 BTO 薄膜的结构与性能具有显著影响。其中, 采用 13.361 cm 靶基距、30°沉积角度以及 75 W 射频功率可获得较高沉积速率及优异的膜层均匀性; 纯 Ar 气氛下薄膜质量最佳, 沉积速率最快。上述参数的协同优化对于获得高结晶质量的 BTO 薄膜具有关键意义, 为其在光电子与铁电器件中的应用提供了重要的工艺基础。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] GRUVERMAN A, KHOLKIN A. Nanoscale ferroelectrics: Processing, characterization and future trends[J]. Rep Prog Phys, 2006, 69(8): 2443–2474.
- [2] MARTIN L W, RAPPE A M. Thin-film ferroelectric materials and their applications[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(2): 16087.
- [3] DEMKOV A A, POSADAS A B. Ferroelectric BaTiO₃ for electro-optic modulators in Si photonics[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 30(4: Adv. Mod. and Int. beyond Si): 1–13.
- [4] KORMONDY K J, CHO Y, POSADAS A B, et al. Piezoelectric modulation of nonlinear optical response in BaTiO₃ thin film[J]. Appl Phys Lett, 2018, 113(13): 132902.
- [5] ACOSTA M, NOVAK N, ROJAS V, et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives[J]. Appl Phys Rev, 2017, 4(4): 041305.
- [6] REN T L, ZHAO H J, LIU L T, et al. Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications[J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99(1/3): 159–163.
- [7] JUNQUERA J, GHOSSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films[J]. Nature, 2003, 422(6931): 506–509.
- [8] DAI L Y, ZHAO J Y, LI J R, et al. Highly heterogeneous epitaxy of flexoelectric BaTiO_{3-δ} membrane on Ge[J]. Nat Commun, 2022, 13: 2990.
- [9] ZHU J, LIANG Z, LI Y R, et al. Epitaxial growth of BaTiO₃ thin films at a low temperature under 300 °C with temperature-controlled BaTiO₃ buffer layer[J]. J Cryst Growth, 2006, 294(2): 236–242.
- [10] RADAELLI G, BRIVIO S, FINA I, et al. Correlation between growth dynamics and dielectric properties of epitaxial BaTiO₃ films[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(10): 102904.
- [11] HU Z G, WANG G S, HUANG Z M, et al. Investigations on the infrared optical properties of BaTiO₃ferroelectric thin films by spectroscopic ellipsometry[J]. Semicond Sci Technol, 2003, 18(6): 449–453.
- [12] LIN E L, POSADAS A B, WU H W, et al. Epitaxial growth of barium titanate thin films on germanium via atomic layer deposition[J]. J Cryst Growth, 2017, 476: 6–11.
- [13] KIM T W, YOM S S. Structural and electrical properties of BaTiO₃ grown on p -InP (100) by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition at low temperature[J]. Appl Phys Lett, 1994, 65(15): 1955–1957.
- [14] Chang W Q X, Jia J L, Smith L H. Characteristics of BaTiO₃ thin films on Si deposited by rf magnetron sputtering[J]. Philos Mag B, 1998, 77(1): 163–175.
- [15] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159–172.
- [16] VAYUNANDANA REDDY Y K, MERGEL D, REUTER S, et al. Structural and optical properties of BaTiO₃ thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures[J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39(6): 1161–1168.
- [17] IJIMA K, TERASHIMA T, YAMAMOTO K, et al. Preparation of ferroelectric BaTiO₃ thin films by activated reactive evaporation[J]. Appl Phys Lett, 1990, 56(6): 527–529.
- [18] FUJIMOTO K, KOBAYASHI Y, KUBOTA K. Growth of BaTiO₃-SrTiO₃ thin films by r.f. magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1989, 169(2): 249–256.
- [19] KIM S, HISHITA S, KANG Y M, et al. Structural characterization of epitaxial BaTiO₃ thin films grown by sputter deposition on MgO(100)[J]. J Appl Phys, 1995, 78(9): 5604–5608.
- [20] NASHIMOTO K, FORK D K, PONCE F A, et al. Epitaxial BaTiO₃/MgO structure grown on GaAs(100) by pulsed laser deposition[J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32(9S): 4099.
- [21] WILLS L A, WESSELS B W, RICHESON D S, et al. Epitaxial growth of BaTiO₃ thin films by organometallic chemical vapor deposition[J]. Appl Phys Lett, 1992, 60(1): 41–43.
- [22] DHARMADHIKARI V S, GRANNEMANN W W. Photovoltaic properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films rf sputter deposited on silicon[J]. J Appl Phys, 1982, 53(12): 8988–8992.
- [23] ZHANG J, CHEN Z H, CUI D F, et al. Heteroepitaxial growth of a c -axis-oriented BaTiO₃/YBa₂Cu₃O_{7- δ} bilayer structure by pulsed laser ablation[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(16): 2069–2071.
- [24] ZHANG W, HU F R, ZHANG H, et al. Investigation of the electrical properties of RF sputtered BaTiO₃ films grown on various substrates[J]. Mater Res Bull, 2017, 95: 23–29.
- [25] LIANG Y C, LIANG Y C. Effects of substrate temperature on the physical properties of strained BaTiO₃/LaNiO₃ artificial superlattices[J]. J Cryst Growth, 2005, 285(3): 345–351.
- [26] HE J, JIANG H Q, JIANG J C, et al. Nanodomain and interface structure in epitaxial BaTiO₃ thin films on MgO deposited by magnetron sputtering[J]. J Mater Sci, 2012, 47(6): 2763–2769.
- [27] LIANG Y C, WU T B, LEE H Y, et al. Structural characteristics of epitaxial BaTiO₃/LaNiO₃ superlattice[J]. J Appl Phys, 2004, 96(1): 584–589.
- [28] MA W, ZHANG M, YU T, et al. Stress effect and evidence of ferroelectric weakening in highly c -axis-oriented PbTiO₃ thin films[J].

- Appl Phys A, 1998, 66(3): 345–349.
- [29] YU H, GUO N, DENG C G, et al. Tuning the electro-optic properties of BaTiO₃ epitaxial thin films via buffer layer-controlled polarization rotation paths[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(30): 2315579.
- [30] WANG S X, LI W, DENG C G, et al. Giant electric field-induced second harmonic generation in polar skyrmions[J]. Nat Commun, 2024, 15: 1374.
- [31] LI W, MA Y P, FENG T Y, et al. Delineating complex ferroelectric domain structures via second harmonic generation spectral imaging[J]. J Materomics, 2023, 9(2): 395–402.

Investigation of Structural and Optical Properties in BaTiO₃ Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering

LIU Cijie^{1,2,3}, WANG Sixu¹, LI Wei¹, MA YunPeng¹, CHEN Changfu¹, YU Han¹, ZHANG Honglei^{2,3}, DENG Chenguang¹, LI Qian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Nottingham Ningbo China Beacons of Excellence Research and Innovation Institute. Ningbo 315020, Zhejiang, China;

3. Faculty of Science and Engineering, University of Nottingham Ningbo China. Ningbo 315100, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction Ferroelectric thin films have drawn growing interest for their potential in electro-optic modulation, nonlinear optics, and integrated photonics, owing to their intrinsic spontaneous polarization. Among them, BaTiO₃ (BTO) stands out for its strong ferroelectricity, piezoelectricity, and nonlinear optical properties, making it a promising material for high-performance optoelectronic devices. To realize these functionalities, it is essential to achieve high crystallinity and controlled orientation in BTO films—especially along the *c*-axis, which is critical for polarization-related responses. While techniques such as pulsed laser deposition (PLD) and atomic layer deposition (ALD) have been used for BTO growth, they face challenges in scalability and substrate compatibility. Radio frequency (RF) magnetron sputtering offers a scalable alternative with good control over film uniformity and composition. However, obtaining high-quality epitaxial BTO films via sputtering remains challenging due to the sensitivity of the process to parameters like substrate temperature, gas composition, and RF power. This work systematically investigates the effects of key sputtering parameters on the structural and optical properties of *c*-axis-oriented BTO thin films. The relationship between deposition conditions, domain structure, and optical performance is further explored using second harmonic generation (SHG), aiming to guide the fabrication of high-quality ferroelectric films for integrated photonic applications.

Methods Epitaxial BaTiO₃ (BTO) thin films were deposited on (001) (La,Sr)(Al,Ta)O₃ (LSAT) and (110) GdScO₃ (GSO) single-crystal substrates using RF magnetron sputtering with a 2 in ceramic BTO target. The chamber pressure was maintained at 1.5 Pa, with either pure Ar or Ar/O₂ gas mixtures as the sputtering atmosphere. Substrate temperatures ranged from 25 °C to 750 °C, and RF power was set at 50 W or 75 W (2.47 W/cm² and 3.70 W/cm², respectively). A 10 min pre-sputtering step was performed before each run to stabilize film composition. Structural characterization was conducted using an X-ray diffractometer (SmartLab, Rigaku) with a Cu-Kα₁ source and Ge (220) monochromator. Measurements included θ -2 θ scans, rocking curves, X-ray reflectivity (XRR), and reciprocal space mapping (RSM). Surface morphology and roughness were analyzed via atomic force microscopy (AFM, tapping mode), while domain structures were evaluated using second harmonic generation (SHG) with a Ti:sapphire femtosecond laser (800 nm, 35 fs). SHG measurements were performed in reflection geometry at a 45° incidence angle. Film composition was assessed using a Zeiss GeminiSEM 500 with a windowless EDS detector at 20 kV to determine the Ba/Ti ratio. Optical constants, including refractive index (*n*₀) and extinction coefficient (*k*₀), were measured by spectroscopic ellipsometry (UVISSEL plus, Horiba) and fitted using the Lorentz model. Ellipsometric thickness values were validated by XRR.

Results and discussion The deposition temperature plays a critical role in determining the crystallinity, strain state, morphology, and polarization of BaTiO₃ (BTO) thin films grown on LSAT and GSO substrates. High-resolution X-ray diffraction (HRXRD) results show enhanced *c*-axis orientation and crystallinity with increasing temperature, peaking at 700 °C on LSAT. A further rise to 750 °C slightly reduces quality, likely due to defect formation. On GSO, improved Laue oscillations and narrower FWHM at 750 °C indicate better lattice matching and epitaxial growth. Scherrer-based estimates reveal that vertical coherence length peaks at 700 °C (about 32 nm) on LSAT and increases steadily on GSO, reaching about 60 nm at 750 °C. This contrast reflects superior lattice compatibility between GSO and BTO. Reciprocal space mapping shows strain evolution with temperature. At 500 °C, films exhibit strong in-plane tensile strain (*c/a* ratio < 1), which relaxes at higher temperatures as *c/a* exceeds 1. Calculated strain confirms this, with in-plane strain decreasing and out-of-plane strain increasing from 500 °C to 750 °C. SHG measurements reveal that low-temperature films (500 °C) favor in-plane polarization, while higher temperatures induce out-of-plane domains and complex multi-domain structures, indicating temperature-driven polarization reorientation. AFM results show the smoothest surface at 600 °C (RMS is 1.175 nm), with roughness slightly increasing at higher temperatures due to strain relaxation and defect formation. These findings align with XRD and XRR trends. Ellipsometry and XRR confirm that film thickness decreases from about 80 nm at 500 °C to about 50 nm at 600–650 °C due to enhanced lateral growth, then slightly increases at higher temperatures. Clearer XRR fringes at

700 °C indicate improved interface quality. Deposition optimization identified the best conditions as 30° angle, pure Ar atmosphere, 13.361 cm target–substrate distance, and 75 W RF power, achieving uniform and high-quality films. Finally, SEM and EDS analyses show denser, smoother films at elevated temperatures. However, Ba/Ti ratios deviated from stoichiometry (0.66–0.97), likely due to off-axis sputtering effects, contributing to strain and preferential *c*-axis domain formation.

Conclusions Epitaxial BaTiO₃ (BTO) thin films were successfully deposited on (001)-oriented LSAT and (110)-oriented GSO substrates via radio-frequency (RF) magnetron sputtering. The structural, morphological, compositional, and optical properties of the films were systematically investigated. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the films predominantly crystallized in the tetragonal phase with a strong (001) preferred orientation, indicating high-quality epitaxial growth. Particularly, the film deposited on the GSO substrate at 750 °C exhibited superior crystallinity, as evidenced by the appearance of distinct Laue oscillations. Deposition parameters such as target-to-substrate distance, deposition angle, O₂/Ar gas volume flow ratio, and RF power were found to significantly influence the film's structure and performance. Optimal results were achieved using a target-to-substrate distance of 13.361 cm, a deposition angle of 30°, and an RF power of 75 W, with pure Ar atmosphere yielding the best film quality and highest deposition rate. The synergistic optimization of these parameters is essential for obtaining high-crystalline-quality BTO thin films and provides a solid foundation for their application in optoelectronic and ferroelectric devices.

Keywords barium titanate films; radio frequency-magnetron sputtering; film material; second harmonic generation