

PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ 薄膜红外椭圆偏振光谱研究*

胡志高 赵强 黄志明 王根水 孟祥建 林铁 褚君浩
(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

摘要 用磁控溅射法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) 薄膜. XRD 结果表明经过退火后的 PZT 薄膜呈现多晶结构. 通过红外椭圆偏振光谱仪测量了 λ 为 2.5 ~ 12.6 μm 范围内 PZT 薄膜的椭圆偏振光谱, 采用经典色散模型拟合获得 PZT 薄膜的红外光学常数, 同时拟合得到未经处理的 PZT 薄膜和退火后 PZT 薄膜的厚度分别为 454.2 nm 和 450.3 nm. 最后通过拟合计算得到结晶 PZT 薄膜的静态电荷值为 $|q| = 1.769 \pm 0.024$. 这说明在磁控溅射法制备的 PZT 薄膜中, 电荷的转移是不完全的.

关键词 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃, 椭圆偏振光谱, 光学常数, 静态电荷.

INVESTIGATIONS ON THE INFRARED SPECTROMETRIC ELLIPSOMETRY OF PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ THIN FILMS*

HU Zhi-Gao ZHAO Qiang HUANG Zhi-Ming WANG Gen-Shui
MENG Xiang-Jian LIN Tie CHU Jun-Hao
(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) thin films were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by RF-magnetron sputtering method. X-ray diffraction analysis shows that the PZT thin films annealed are polycrystalline. Ellipsometric spectra of PZT thin films were measured by using infrared spectrometric ellipsometry in the wavelength range of 2.5 ~ 12.6 μm . The classical dispersion relation is used in the fitting for the PZT thin films, and the optical constants and thickness of the thin films were obtained. The thicknesses for the as-deposited PZT and annealed PZT thin films are 454.2 nm and 450.3 nm, respectively. The effective static charge obtained is $|q| = 1.769 \pm 0.024$, which reveals that the charge transfer is not complete in the PZT thin films.

Key words PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃, ellipsometric spectra, optical constants, effective static charge.

引言

近年来,应用于非致冷红外探测器和红外焦平面的铁电薄膜材料引起了人们广泛的兴趣,铁电薄膜红外探测器与体单晶器件相比具有更高的敏感度和更快的响应度.铁电薄膜具有一系列的重要性质,如高介电、铁电、压电、热释电和电光等特性,利用这些特性可制作各种功能器件.其中,锆钛酸铅(PbZr_xTi_{1-x}O₃)薄膜因其在电光器件、非易失性存储以及动态存储器等领域中潜在的应用价值而备受人们关注^[1-5].同时,PbZr_xTi_{1-x}O₃具有良好的热释电性能,制备温度低,容易与硅集成电路工艺兼容,从而使它成为制作红外探测器和红外焦平面首选材

料之一^[6].显然,它在红外波段范围的光学性质对优化铁电薄膜红外探测器的设计和性能具有极其重要的意义.

对于 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜的光学性质, Trolier-Mckinsty^[7,8] 等人详细研究了 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜紫外可见椭圆偏振光谱,测试 λ 范围为 300 ~ 700 nm. 而 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜的红外光学性质目前研究的不多,其中黄志明^[4] 等人研究了溶胶凝胶法制备的 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜的红外光学性质,但没有对磁控溅射法制备的 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜作相应的研究.由于制备工艺的差异,PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜的形成和其内部的多晶结构也存在相应的差异,从而导致 PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜的光学性质不同程度的变化.因

* 国家重点基础研究专项经费(批准号 G001CB3095)资助项目
稿件收到日期 2002-08-11,修改稿收到日期 2002-09-25

* The project supported by the Special Funds for State Major Basic Research Project of China(No. G001CB3095)
Received 2002-08-11, revised 2002-09-25

此, $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的红外光学常数有待进一步的研究.

本文研究了磁控溅射法制备的 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) 薄膜的红外椭偏光谱, 获得了 PZT 薄膜的红外光学常数以及通过快速热退火处理后薄膜的光学性质变化.

1 实验过程

样品采用磁控溅射 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 陶瓷靶制备, 溅射气体为氩气, 气压为 1.6 Pa. 溅射功率为 90 W. 真空室的真空度达到 7×10^{-4} Pa 后, 将衬底加热至 350 °C. 预溅射 30 min 后, 开始在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上生长薄膜. 然后将得到的 PZT 薄膜在 600 °C 下保温 6 min.

薄膜的结晶性和取向性通过 X 射线衍射 (XRD) 谱 (D/Max-ra, CuK α , 40 kV, 100 mA) 来表征. 薄膜的红外光学性质采用同时旋转起偏器和检偏器可变入射角全自动红外椭圆偏振光谱仪^[9] 进行研究, 其中旋转比例为 1 : 1, 实验测量入射角为 75°. 测试波长范围为 2.5 ~ 12.6 μm .

2 结果与讨论

图 1 是未经过退火处理和 600 °C 下进行快速热退火处理得到的 PZT 薄膜的 XRD 谱, 从图中可以看出在 350 °C 下生长的 PZT 薄膜只有较弱的 PZT (111) 峰出现, 说明在 350 °C 的衬底温度下不能较好地形成 PZT 相. 而经过退火后, PZT 薄膜呈现多晶结构, 双晶衍射的结果与 JCPDS 标准卡片上 PZT 多晶粉末衍射的数据基本符合, 为多晶取向, 说明制备的

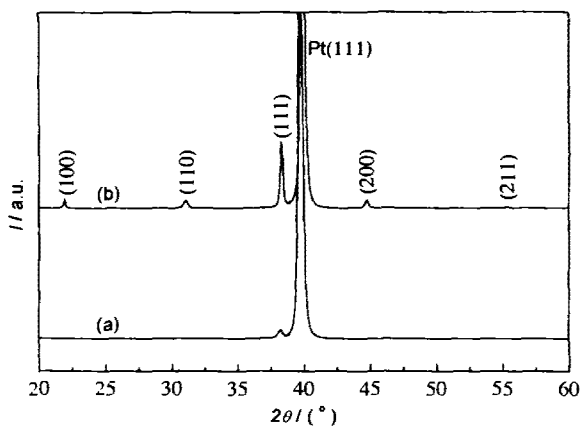


图 1 (a) 350 °C 生长的 PZT 薄膜和 (b) 经过 600 °C 退火处理得到的 PZT 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) the PZT thin films grown at 350 °C and (b) the PZT thin films annealed at 600 °C

PZT 薄膜是一种多晶薄膜.

红外椭偏光谱测量可直接测出材料的红外波段光学常数, 同时也能拟合计算出薄膜的厚度. 椭偏测量的基本公式为^[9]

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

其中 r_p 和 r_s 分别为偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数. 通过测量反射光的偏振状态可以确定椭偏参数 Ψ 和 Δ , 只要根据材料的性质采用适当的光学常数色散模型来拟合椭偏参数就可以得到复介电常数:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2)$$

由于所测试的 λ 范围其相应的能量大于声子能量范围, 但小于 PZT 薄膜的禁带宽度, 故我们采用经典色散模型进行拟合:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad \varepsilon_2 = \frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (3)$$

其中 ε_∞ 为高频介电常数, N 为单位体积内的原胞数, q 为离子平均有效电荷, M^* ($1/M^* = 1/M_+ + 1/M_-$) 为单位原胞内阴离子和阳离子的约化质量, τ 为弛豫时间, ω 为入射红外光频率. 由于 Pt 足够厚, 以致于红外光不可能透过它, 它的光学常数取于文献[10]. 这样我们采用 3 相结构 (Air/PZT/Pt) 进行拟合计算椭偏参数, 拟合是否最佳通过 σ 的值来判断:

$$\sigma^2 = \frac{1}{2J - K} \sum_{i=1}^J \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

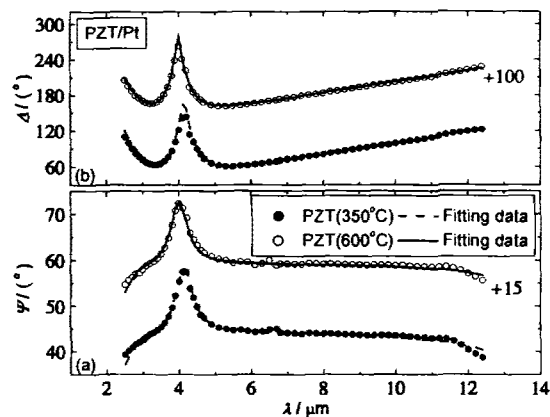


图 2 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的 (a) Ψ 和 (b) Δ 红外椭偏光谱

Fig. 2 Experimental and fitted ellipsometric spectra (a) Ψ and (b) Δ of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films

其中, J 为拟合时所采用的实验点的数目, K 为拟合时所有的未知参数的数目. 拟合的过程就是优化 σ , 使其最小的过程^[4]. 同时, PZT 薄膜的光学常数 n 和 k 由以下方程决定:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}, \quad k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}. \quad (5)$$

拟合椭圆参数获得的结果如图 2(a) 和 (b) 所示, 实验曲线与拟合曲线吻合的非常好. 同时表 1 给出了各模型参数的拟合值, 拟合获得的厚度也列于表 1 中. 图 3 给出了通过方程(5) 计算得到的光学常数 n 和 k . 从图中可以看出, 对于未经处理的 PZT 薄膜和退火后的 PZT 薄膜, 折射率都随着 λ 的增加而减小, 最后趋于 1, 呈现出正常的色散关系. 最大值分别为 2.37 和 2.31, 最小值分别为 1.50 和 1.45. 然而消光系数都随着 λ 的增加而增加, 这与溶胶凝胶法制备的 PZT 薄膜的变化趋势相同^[4]. 但是, 磁控溅射法制备的结晶 PZT 薄膜的折射率和消光系数要小于溶胶凝胶法制备的 PZT 薄膜的折射率和消光系数, 这很可能与制备工艺有关. 溶胶凝胶法制备的薄膜是通过多层旋转涂布后退火形成的, 而溅射法制备的薄膜是整个膜层经过后退火而形成. 这样 2 种方法生长的薄膜其机制明显不同, 这就可能造成它们的光学性质的不同. 同时, 我们可以看出未经处理的 PZT 薄膜的折射率和消光系数要大于退火后的 PZT 薄膜的折射率和消光系数. 我们认为在后退火过程中, 薄膜表面出现一层低折射率的表面层, 而且在 600°C 下进行快速热退火处理, 会导致薄膜与衬底之间发生相互作用, 导致界面层的出现, 这样很可能导致退火后的薄膜折射率下降^[11]. 另外, 从 XRD 谱中可以看出, 未经退火处理的 PZT 薄膜结晶性比较差, 而且有可能存在着仪器所不能测

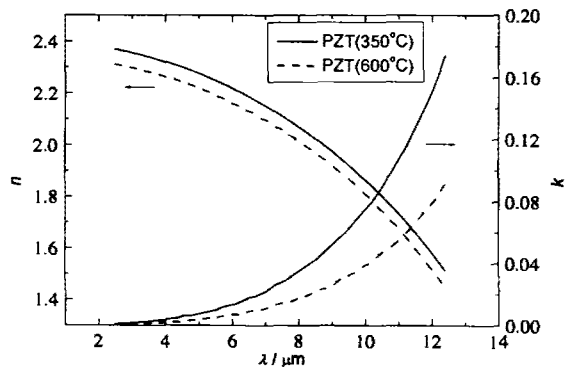


图 3 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的光学常数 n 和 k 光谱色散关系

Fig. 3 The spectroscopy dispersion of optical constants n and k of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films

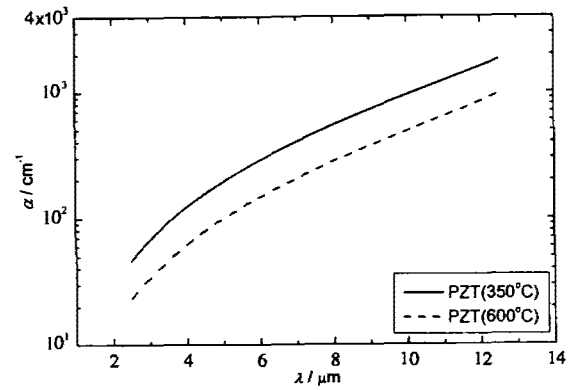


图 4 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的吸收系数 α 与波长 λ 的关系
Fig. 4 The absorption coefficient α vs. the wavelength λ in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films

量到的非晶成分, 这样, 薄膜内部的非晶与结晶成分也会导致薄膜的红外光学性质出现差异^[12,13]. 在短波长范围, PZT 薄膜的吸收系数很小, 这说明薄膜在此波段范围内几乎是透明的.

未经处理的 PZT 薄膜和退火后的 PZT 薄膜的吸收系数如图 4 所示, 经过退火后, 薄膜的吸收系数下降, 但两者都随着 λ 的增加而增加. 对于未经处理的 PZT 薄膜, 在 $\lambda < 3.6\mu\text{m}$ 以后, 吸收系数 $< 100\text{cm}^{-1}$; $\lambda > 10.3\mu\text{m}$ 以后, 吸收系数达到 1000cm^{-1} . 而退火后, 在 $\lambda < 5.0\mu\text{m}$ 以后, 吸收系数已经 $< 100\text{cm}^{-1}$; 在所测量的 λ 范围内, 吸收系数都 $< 1000\text{cm}^{-1}$.

最后, 我们可以通过拟合值 $(Nq^2/M^* \varepsilon_0)$ 计算得到退火后的 PZT 薄膜的静态电荷值. 文献[4]和[14]报道了在 PZT 和 PbTiO_3 薄膜中从 Ti 到 O 的电荷转移是不完全的, 对于 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, Pb 为 +2 价, $(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})$ 为 +4 价, 而 O 为 -2 价. 通过计算得到: $|q| = 1.769 \pm 0.024$. 这说明在磁控溅射法制备的 PZT 薄膜中, 电荷的转移也是不完全的^[4]. 它

表 1 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的经典色散模型参数的拟合值及拟合厚度值

Table 1 The fitted values of the classical dispersion model parameters for the $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films and the fitted thickness.

样品	ε_∞	$\sqrt{\frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0}}$ (cm^{-1})	τ ($\times 10^{-10}\text{s}$)	t (nm)	σ
PZT 薄膜 (350°C)	5.76 ± 0.14	1525.15 ± 31.47	0.3 ± 0.04	454.2 ± 7.30	1.23
PZT 薄膜 (600°C)	5.48 ± 0.08	1490.64 ± 19.84	0.5 ± 0.07	450.3 ± 4.42	0.65

属于离子-共价混合的化合物,特别是对于 O 为 -1.769 价,这很可能是由于 O 原子的 2p 态和 Ti 原子的 3d 态部分杂化所引起的^[15,16].

3 结论

采用磁控溅射法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ 薄膜. 通过红外椭圆偏振光谱仪对其进行测量,获得 2 个椭圆参数 Ψ 和 Δ 的值. 考虑到 PZT 薄膜的介电性,利用 3 相模型(Air/PZT/Pt),通过经典电介质色散模型对椭圆参数进行拟合计算,获得了 PZT 薄膜在红外波段 2.5 ~ 12.6 μm 的光学常数和吸收系数. 同时拟合获得的未经处理的 PZT 薄膜和退火后的 PZT 薄膜的厚度分别为 454.2 nm 和 450.3 nm. 未经处理的 PZT 薄膜的折射率和消光系数要大于退火后的 PZT 薄膜的折射率和消光系数. 最后,通过拟合值计算得到静态电荷值: $|q| = 1.769 \pm 0.024$. 这说明在磁控溅射法制备的 PZT 薄膜中,电荷的转移是不完全的.

REFERENCES

- [1] Vest R. Metallo-organic decomposition (MOD) processing of ferroelectric and electro-optic films: A review. *Ferroelectrics*, 1990, **102**: 53
- [2] Krempasky J, Wang L, Proctor M, et al. Optical properties of PZT and PMZT sputtered thin films. *Solid State Communications*, 1991, **78**(12): 1039
- [3] Fedorov I, Petzelt J, Zelezny V, et al. Far-infrared dielectric response of PbTiO₃ and PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin ferroelectric films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, **7**: 4313
- [4] Huang Z M, Meng X J, Yang P X, et al. Optical properties of PbZr_xTi_{1-x}O₃ on platinized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(26): 3980
- [5] Xu Y H, Mackenzie J D. Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing. *Integrated Ferroelectrics*, 1992, **1**: 17
- [6] Watton R, Manning P. Ferroelectrics in uncooled thermal imaging. *SPIE*, 1998, **3436**: 541
- [7] Trolier-McKinstry S, Hu H, Krupanidhi S B, et al. Spectroscopic ellipsometry studies on ionbeam sputter deposited Pb(Zr,Ti)O₃ films on sapphire and Pt-coated silicon substrates. *Thin Solid Films*, 1993, **230**: 15
- [8] Trolier-McKinstry S, Chen J, Vedam K, et al. In situ annealing studies of sol-gel ferroelectric thin films by spectroscopic ellipsometry. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 1907
- [9] Huang Z M, Jin S R, Chen S W, et al. Development of infrared spectroscopic ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *J. Infrared Millim. Waves* (黄志明, 金世荣, 陈诗伟, 等. 同时旋转起偏器和检偏器的红外椭圆偏振光谱仪研制. *红外与毫米波学报*) 1998, **17**(5): 321
- [10] Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solid*. Orlando, FL: Academic, 1985, 341
- [11] Majumder S B, Jain M, Katiyar R S. Investigations on the optical properties of sol-gel derived lanthanum doped lead titanate thin films. *Thin Solid Films*, 2002, **402**: 90
- [12] Gu H S, Bao D H, Wang S M, et al. Synthesis and optical properties of highly c-axis oriented Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996, **283**: 81
- [13] Bao D H, Yao X, Wakiya N, et al. Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(23): 3767
- [14] Huang Z M, Meng X J, Zhang Z H, et al. Infrared optical properties of PbTiO₃ ferroelectric thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, **35**: 246
- [15] Turik A V, Khasabov A G. Shell model and single-particle ion potentials in BaTiO₃ crystal. *Ferroelectrics*, 1988, **83**: 165
- [16] Khatib D, Migon R, Kugel G E, et al. Lattice dynamics of BaTiO₃ in the cubic phase. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, **1**: 9811