

# PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜透射光谱性质研究\*

胡志高 王根水 黄志明 孟祥建 赵强 石富文 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** 采用溶胶凝胶方法在石英玻璃上制备了均匀透明的 PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> (PZT) 非晶薄膜, 测量了 200 ~ 1100nm 的紫外可见近红外透射光谱. 根据经典的包络计算方法, 同时获得薄膜在透明振荡区的折射率, 消光系数以及厚度. 薄膜的折射率色散关系可以通过单电子 sellmeier 振荡模型成功地进行解释. 最后, 根据 Tauc's 法则, 得到 PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜的禁带宽度为 3.78eV.

**关键词** PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub>, 非晶薄膜, 光学常数, 禁带宽度.

## INVESTIGATIONS ON THE TRANSMISSION SPECTRA OF PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> AMORPHOUS THIN FILMS\*

HU Zhi-Gao WANG Gen-Shui HUANG Zhi-Ming MENG Xiang-Jian  
ZHAO Qiang SHI Fu-Wen CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese  
Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract** Uniform and transparent PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> (PZT) amorphous thin films were deposited on the fused silica substrates using a modified sol-gel processing. The optical properties of PZT amorphous thin films were investigated in the wavelength range of 200 ~ 1100nm. The refractive index, the extinction coefficient and the film thickness were calculated by a classical envelope method. The dispersion of the refractive index is well explained by the single-term Sellmeier relation. The band gap of the PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> thin films is about 3.78eV using Tauc's theory.

**Key words** PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub>, amorphous thin films, optical constants, band gap energy.

### 引言

利用铁电薄膜的一系列重要性质, 如高介电、铁电、压电、热释电和光电等可制作各种功能器件. 其中, 锆钛酸铅 (PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>) 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关注<sup>[1-5]</sup>. 近年来的研究表明 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜具有一些良好的电学性质, 如稳定的热(释)电电流、P-E 磁滞回线和压电响应峰等<sup>[6]</sup>. 与多晶薄膜相比, 非晶薄膜的制备温度低、介电常数低、透明性好. 同时, 非晶薄膜更易沉积在各种不同的衬底上, 不必考虑薄膜与衬底之间的晶格匹配, 因而成本较低. 这些良好的性质说明需要对 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜的各种性质包括其光学性质展开深入的研究.

对于 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的光学性质研究, Trolier-Mckinsty<sup>[7,8]</sup> 等人研究了 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的椭圆偏光谱, 测试  $\lambda$  范围为 300 ~ 700nm. 但是, 研究的样品均为结晶薄膜, 而且没能给出 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的消光系数. Zhu 等<sup>[9]</sup>, 李辉道等<sup>[10]</sup> 和莫党等<sup>[11]</sup> 分别测量了溶胶-凝胶法制备的 La 掺杂的 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜的椭圆偏光谱和透射光谱, 但没有通过透射光谱研究 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜的光学性质. 而且, PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的光学性质随着组分的不同有很大的差别. 相对于椭圆偏光谱法而言, 透射光谱法能够简单直接地评价样品的光学常数和禁带宽度等光学性质. 因此, 通过透射光谱对 PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 非晶薄膜进行研究具有重要意义.

本文详细地研究了通过溶胶-凝胶法在石英玻

\* 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 2002-10-11, 修改稿收到日期 2002-12-25

\* The project supported by the Special Funds for State Major Basic Research Project of China (No. G001CB3095)  
Received 2002-10-11, revised 2002-12-25

璃衬底上制备的  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  (PZT) 非晶薄膜的光学性质.

## 1 实验过程

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.40$ ) 非晶薄膜是通过溶胶-凝胶法制备而得到的. 原料为三水合醋酸铅 [ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ], 五水合硝酸锆 [ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] 和钛酸丁酯 [ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ]. 乙二醇甲醚 [ $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ] 作溶剂, 乙酰丙酮 [ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ] 作化学添加剂. 通过一段时间蒸馏将溶液旋转涂在石英玻璃衬底上, 然后在  $180^\circ\text{C}$  加热 3min, 再于  $400^\circ\text{C}$  热解 3min 以除去有机成分得到所需厚度的非晶薄膜.

PZT 非晶薄膜的光学性质通过 PERKIN ELMER UV/VIS Spectrometer Lambda2S 双光束分光光度计来研究, 光谱范围为  $200 \sim 1100\text{nm}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 折射率

为了得到  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的光学参数, 我们在  $200 \sim 1100\text{nm}$  范围内测量了 PZT 非晶薄膜的紫外可见近红外透射谱, 同时也测量了石英玻璃衬底的透射谱, 典型的 PZT 非晶薄膜的紫外可见近红外透射谱如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 薄膜在可见近红外波段具有良好的透明性, 最大透射率接近衬底的透射率, 而且样品的折射谱线位于石英玻璃衬底的下方. 这表明所沉积的 PZT 非晶薄膜的折射率大于石英玻璃衬底的透射率. 可以粗略地把透射谱分成 3 个区: 透明振荡区 ( $600 \sim 1100\text{nm}$ )、

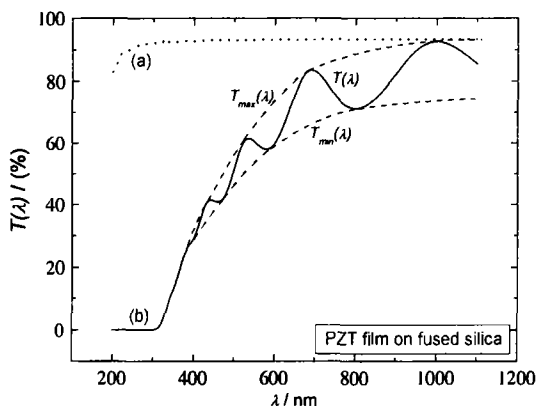


图 1 典型的石英玻璃 (a) 和  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜 (b) 的紫外可见近红外透射光谱图

Fig. 1 The ultraviolet-visible-near infrared optical transmittance of (a) uncoated fused silica and (b) the  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  amorphous thin films

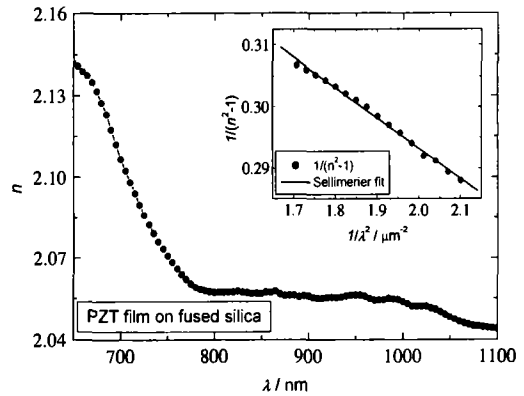


图 2  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的折射率随波长的变化图  
Fig. 2 Refractive index of the  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  amorphous thin films as a function of wavelength

中等吸收区 ( $400 \sim 600\text{nm}$ ) 和强吸收区 ( $200 \sim 400\text{nm}$ ). 透明振荡区表明薄膜在此光谱范围内基本上是透明的, 正因为此, 才会在薄膜与衬底之间出现周期性的振荡. 随着  $\lambda$  减小 (即能量增大), 薄膜进入中等吸收区, 这时薄膜具有一定的弱吸收能力. 随着  $\lambda$  继续减小, 薄膜进入强吸收区, 我们可以看到大约在  $350\text{nm}$  左右, 透过率急剧下降, 说明薄膜的吸收能力显著增强, 这表明薄膜的禁带宽度在此附近. 在透明振荡区和中等吸收区, 光学常数折射率  $n$  和消光系数  $k$  可以通过 Manificier et al.<sup>[12]</sup> 和 R. Swanepoel<sup>[13]</sup> 的方法由透射光谱来决定. 如果给出通过透明振荡区的最大透过率  $T_{\max}$  和最小透过率  $T_{\min}$  的 2 条包络线 (如图 1 所示), 则折射率  $n$  可由下式决定:

$$n(\lambda) = [N(\lambda) + (N(\lambda)^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (1)$$

其中

$$N(\lambda) = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) T_{\min}(\lambda)}. \quad (2)$$

$n_0$  为环境媒质的折射率,  $n_1$  为衬底的折射率. 显然,  $n_0 = 1$  (在空气中). 图 2 所示为通过上式计算得到的透明振荡区的折射率, 在  $785\text{nm}$  以后, 折射率变化非常小, 而在  $< 785\text{nm}$  的  $\lambda$  范围, 折射率迅速增加. 在近红外区, 折射率开始下降, 表现出典型的绝缘体光学性质. 在  $632.8\text{nm}$  处, 折射率的值为 2.15, 要比文献 [14] 报道的结晶 PZT 薄膜的折射率 2.35 小, 因为我们计算的是非晶薄膜, 与结晶薄膜相比, 非晶薄膜形成所需的退火温度低, 这样就使得非晶薄膜的致密性不如结晶薄膜, 从而导致折射率变小. 同时, 与文献 [15] 报道的  $\text{PbTiO}_3$  非晶薄膜、

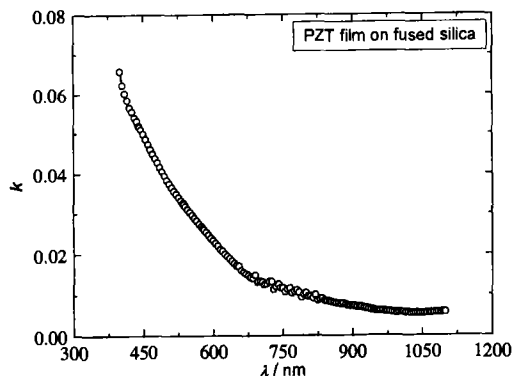


图3  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的消光系数随波长的变化图

Fig. 3 Extinction coefficient of the  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  amorphous thin films as a function of wavelength

文献[6]报道的 PZT 非晶薄膜、文献[2]报道的 PMZT 非晶薄膜和文献[9]报道的 PLZT 非晶薄膜相比较,结果相近( $\approx 2.10$ ),这说明在可见波段非晶薄膜的折射率要比结晶薄膜的低。同时,我们也可以计算得到薄膜的厚度  $t$ :

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (3)$$

其中  $M$  为 2 个极值之间的振荡数目。我们可以计算得到  $t = 479.8\text{nm}$ 。

## 2.2 消光系数

PZT 非晶薄膜的消光系数也可以利用前面求到的折射率和厚度值从透射谱中计算得到<sup>[12]</sup>:

$$k = \left( -\frac{\lambda}{4\pi t} \right) \cdot \ln \left( \frac{(n+n_0)(n_1+n)}{(n-n_0)(n_1-n)} \left[ \frac{1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}}{1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}} \right] \right) \quad (4)$$

图3所示为计算得到的消光系数随  $\lambda$  的变化。消光系数随着  $\lambda$  的增加而下降,在近红外区,有上升的趋势。进入中等吸收区以后,消光系数随着  $\lambda$  的减小而迅速增加。在可见和近红外区,它的量级为  $10^{-2}$ ,这一非常小的值表明 PZT 非晶薄膜具有良好的透明性和均匀性。在  $632.8\text{nm}$  处,计算得到其消光系数为  $1.9 \times 10^{-2}$ 。

为了检验采用包络法计算的折射率和消光系数的准确性,我们利用得到的值计算了透射光谱,并与实验值进行了比较(如图4所示)。显然计算值与实验值符合的非常好,这说明我们得到的光学常数以及厚度值是准确的。

## 2.3 禁带宽度

由图1可知,PZT 非薄膜在  $\lambda$  为  $600 \sim 1100\text{nm}$

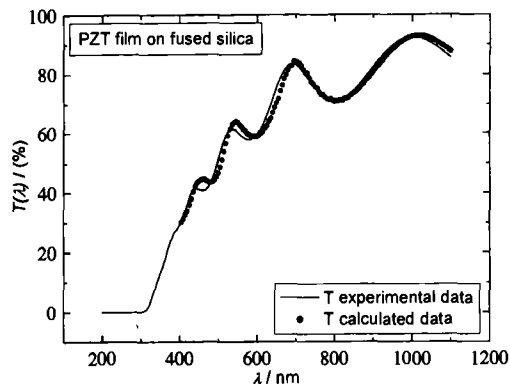


图4  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的计算光谱和实验光谱的比较

Fig. 4 Comparison of the calculated transmission spectrum with the experimental spectrum for the  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  amorphous thin films

范围内表现出良好的透光性,在  $350\text{nm}$  左右有一陡峭的吸收边,在吸收边附近,薄膜的透过率  $T$  与吸收系数  $\alpha$  之间满足<sup>[13,16]</sup>

$$T = T_0 \exp(-\alpha t) \quad (5)$$

其中  $T_0$  是与折射率有关的系数:

$$T_0 = \frac{16n_0n_1(n^2 + k^2)}{[(n_0 + n)^2 + k^2][(n_1 + n)^2 + k^2]} \quad (6)$$

一般在高频区,有折射率  $n^2 \geq k^2$ ,因此 PZT 非晶薄膜在吸收边有  $T_0 \approx 1$ ,那么,在吸收边透过率  $T$  呈指数减少<sup>[17]</sup>,即:

$$T = \exp(-\alpha t) \quad (7)$$

PZT 非晶薄膜的禁带宽度可以通过透射谱中透过率显著减小区来决定,根据 Tauc's 法则<sup>[18]</sup>,吸收系数呈现下面的能量依赖关系:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu \quad (8)$$

我们只要在 PZT 非晶薄膜的吸收边附近作  $(ah\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线,所作曲线的延长线与横坐标的交点  $((ah\nu)^2 = 0)$  即为所要求的禁带宽度  $E_g$ 。图5所示为我们所作的拟合关系曲线,由图可得禁带宽度  $E_g = 3.78\text{eV}$ 。比文献[14]报道的结晶 PZT 薄膜的禁带宽度  $3.54\text{eV}$  要大,经文献[2]报道的 PZT 非晶薄膜的禁带宽度 ( $2.1 \sim 2.2\text{eV}$ ) 和文献[2]报道的 PLZT 薄膜的禁带宽度 ( $2.8\text{eV}$ ) 都要大,但与文献[9]报道的 PLZT 非晶薄膜的禁带宽度 ( $3.82\text{eV}$ ) 和文献[15]报道的 PLZT 非晶薄膜的禁带宽度 ( $3.84\text{eV}$ ) 接近。根据前面的讨论可知,这很可能是因为衬底和制备工艺不同造成的。从微观角度看,薄膜的禁带宽度与许多因素如薄膜厚度、晶粒尺寸和晶粒取向等有关。因此,对于 PZT 非晶薄膜的禁带宽度

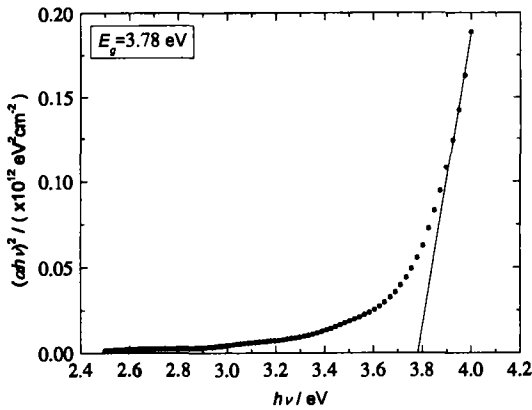


图5  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的吸收边附近吸收系数与光子能量的关系图

Fig. 5 Absorption coefficient vs photon energy of the  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  amorphous thin films near the absorption edge

的准确确定还有待深入的研究。

## 2.4 单振子模型

从经典色散理论来讲,色散现象的产生是由于入射光与物质中原子的相互作用引起的,因此对于带间跃迁,电介质中光学常数和频率的依赖关系可以用 Sellmeier 模型理论来解释<sup>[19]</sup>。因此,振荡区的折射率色散关系满足:

$$n(\lambda)^2 - 1 = S_0 \lambda_0^2 / [1 - (\lambda_0/\lambda)^2] \quad (9)$$

这里,  $\lambda_0$  是振子的平均位置,  $S_0$  是与振子模型有关的参量,振子的能量可以由  $E_0 = hc/e\lambda_0$  计算得到。为了分析方便,图2给出了 PZT 非晶薄膜 ( $1/(n^2 - 1)$ ) 随  $(1/\lambda^2)$  的变化关系,  $S_0$  和  $\lambda_0$  的值可以从直线的斜率 ( $-1/S_0$ ) 和  $\lambda$  极限值 ( $1/S_0\lambda_0^2$ ) 中得到,最佳直线拟合为

$$1/(n(\lambda)^2 - 1) = -0.20 \times 10^{-14} \times 1/\lambda^2 + 0.39 \quad (10)$$

我们拟合得到:  $\lambda_0 = 354.5 \text{ nm}$ ,  $E_0 = 3.5 \text{ eV}$ ,  $E_0/S_0 = 17.5 \times 10^{-14} \text{ eV m}^2$ 。在拟合过程中,我们发现单振子模型并不能完全对整个测量波段进行拟合,特别是在紫外和近红外区。这种偏离现象在文献[20]中也有报道,这是由于样品准备过程中表面层的形成和 PbO 的挥发所造成的<sup>[20]</sup>。对于溶胶凝胶法制备的薄膜,在样品的表面形成一层低折射率的薄膜层是完全可能的,所以造成了这种偏离现象。

## 3 结论

研究了溶胶凝胶法制备的  $\text{PbZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  非晶薄膜的紫外可见近红外光学性质。通过计算,获得了 PZT 非晶薄膜的折射率,消光系数以及禁带宽

度,同时也得到薄膜的厚度为 479.8 nm。在 632.8 nm 处,折射率和消光系数分别为 2.15 和  $1.9 \times 10^{-2}$ 。根据 Tauc's 法则, PZT 非晶薄膜的禁带宽度为 3.78 eV。最后,透明振荡区的折射率色散关系可以通过单电子振荡模型来解释,所得到的振子能量为 3.5 eV。

## 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  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  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  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  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] Xu Y H, Peng C H, Mackenzie J D. Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  prepared by sol-gel technique. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **176**: 1
- [7] Trolrier-McKinstry S, Hu H, Krupanidhi S B, et al. Spectroscopic ellipsometry studies on ion beam sputter deposited  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  films on sapphire and Pt-coated silicon substrates. *Thin Solid Films*, 1993, **230**: 15
- [8] Trolrier-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] Zhu D R, Li Q J, Lai T S, et al. Optical properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate amorphous thin films. *Thin Solid Films*, 1998, **314**: 210
- [10] LI Hui-Qiu, ZHANG Yue-Li, WEN Jin-Hui, et al. Optical properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate amorphous thin films. *J. Infrared Millim. Waves* (李辉道, 张曰理, 文锦辉, 等. PLZT 非晶薄膜光学性质研究. *红外与毫米波学报*) 2000, **19**(3): 201
- [11] Mo D, Li Q J, Zhu D R, et al. Ellipsometric spectra and optical constants of PLZT thin films. *Ferroelectrics*, 1999, **229**: 123
- [12] Manfacier J C, Gasiot J, Fillard J P. A simple method for the determination of the optical constants  $n, k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1976, **9**: 1002
- [13] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**: 1214
- [14] Peng C H, Desu S B. Modified envelope method for obtaining optical properties of weakly absorbing thin films and its application to thin films of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  solid solutions. *J.*

- Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 929
- [15] HU Zhi-Gao, WANG Gen-Shui, HUANG Zhi-Min, *et al.* Optical properties of  $\text{PbTiO}_3$  thin films prepared by a modified sol-gel processing. *J. Infrared Millim. Waves* (胡志高, 王根水, 黄志明, 等. 溶胶-凝胶法制备的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的光学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(3): 175
- [16] YANG Ping-Xiong, HUANG Zhi-Min, CHU Jun-Hao. Energy gap and infrared absorption of layer structure perovskite ferroelectric thin films. *J. Infrared Millim. Waves* (杨平雄, 黄平明, 褚君浩. 层状类钙钛矿结构铁电薄膜的禁带宽度及红外吸收研究. *红外与毫米波学报*), 1999, **18**(3): 248
- [17] Thomas R, Dube D C, Kamalasanan M N, *et al.* Optical and electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$  thin films prepared by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 1999, **346**: 212
- [18] Tauc J C. *Amorphous and Liquid Semiconductor*. New York: Plenum Press, 1974, 159
- [19] Domenico M D Jr, Wemple S H. Oxygen-octahedra Ferroelectrics. I. theory of electro-optical and nonlinear optical effects. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**: 720
- [20] 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