

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 超薄铁电薄膜 的 光 学 性 质 研 究 *

胡志高 王根水 黄志明 孟祥建 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 采用化学溶液沉积法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了厚度小于 100nm 的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 铁电薄膜, 测量了光子能量为 2~4.5eV 的紫外可见椭圆偏振光谱. 根据经典的电介质光学色散关系和五相结构模型, 拟合获得薄膜在透明区和吸收区的光学常数、表面粗糙度、薄膜与衬底界面层以及 BLT 薄膜的厚度. 薄膜在透明区的折射率色散关系可以通过单电子 Sellmeier 模型成功地进行解释. 最后, 根据 Tauc's 法则, 得到 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的直接禁带宽度为 3.96eV.

关键词 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 椭圆偏振光谱, 光学常数, 禁带宽度.

INVESTIGATIONS ON OPTICAL PROPERTIES OF VERY THIN $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ FERROELECTRIC THIN FILMS *

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

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

Abstract $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) ferroelectric thin films (<100nm) were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using chemical solution methods. The ultraviolet-visible ellipsometric spectra of the BLT thin films have been investigated in the photon energy range of 2~4.5eV. Based on the classical optical functions of the dielectrics and five-phase structure model, the optical constants of the BLT thin films in the transparent and absorption region, the surface roughness, the thicknesses of the BLT thin films and the interface layer between the films and substrates were simultaneously obtained by the fitting. The dispersion of the refractive index in the transparent region fitted well to a single-term Sellmeier relation. Finally, a 3.96eV direct band gap of the $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films was obtained employing Tauc's principle.

Key words $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ellipsometric spectra, optical constants, band gap energy.

引言

近年来,铁电薄膜在高介电电容、动态随机存储器(DRAMs)、电光器件和非致冷红外探测器等方面的广泛应用,引起了人们的极大关注.薄膜光学器件不仅具有响应速度快、工作电压低和工作效率高特点,而且它们的制造工艺很容易与现代 Si 集成电路工艺相兼容.其中,具有高介电常数、良好的电光特性以及铁电和压电等电学性质的基于 Bi 元素的层状类钙钛矿结构铁电薄膜是最热门的材料之

一^[1-4].特别地, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及其掺杂物 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 铁电薄膜因其具有更大的剩余极化、高的电光系数以及低制备温度而得到人们越来越多的研究^[5-8]. BLT 薄膜可以通过多种方法来制备,如脉冲激光沉积法和化学溶液沉积法等^[3,8].化学溶液沉积法具有工艺简单、成本低廉、能在复杂衬底上沉积大面积薄膜和薄膜化学成分易于控制等特点,已成为薄膜制备的主要方法之一.

人们已对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及其掺杂物 BLT 薄膜的电学性能进行了广泛的研究,但是对其光学性质报道

* 国家重点基础研究专项(批准号 G001CB3095)经费和国家自然科学基金项目(批准号 60223006)资助项目
稿件收到日期 2002-10-14,修改稿收到日期 2003-02-21

* The project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project of China (No. G001CB3095) and the National Natural Science Foundation of China (No. 60223006)
Received 2002-10-14, revised 2003-02-21

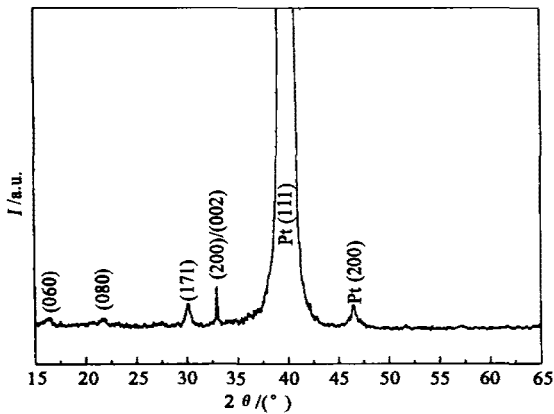


图1 经过 675°C 退火处理得到的 BLT 薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectrum of the BLT thin films annealed at 675°C

的较少. 对于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光学性质研究, Gu^[5] 等人研究了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光学禁带宽度随退火温度的变化, 然而没能给出薄膜的折射率和消光系数. M. Yamaguchi^[6] 等人通过椭圆偏光谱研究了 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜在 400 ~ 700nm 波长范围的光学性质. 最近, Wang^[8] 等人通过椭圆偏光谱研究了 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜在 350 ~ 1700nm 波长范围的光学性质. 但是两者都没有给出薄膜在吸收区的光学常数. 而且, 人们通过研究的铁电薄膜厚度为 200nm 以上, 很少对厚度小于 100nm 的超薄薄膜进行研究. 对薄膜光学性质的研究有助于理解 BLT 薄膜无疲劳、在亚微米 (< 100nm) 厚度下仍具有体材料的优良电学性质等微观机制^[9]. 并且随着薄膜厚度即晶体维度的减小, BLT 薄膜的光学性质会有着显著的变化. 因此, 对亚微米厚度的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的光学性质有待于进一步的研究.

本文通过椭圆偏振光谱仪对化学溶液沉积法制备的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 超薄 (< 100nm) 铁电薄膜透明区和吸收区的光学性质 (2 ~ 4.5eV) 进行了详细研究. 同时研究了 BLT 超薄薄膜的表面粗糙度以及薄膜与衬底之间界面层的过渡状态.

1 实验过程

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 薄膜是通过化学溶液沉积法制备而得到的, 衬底为 Pt/Ti/SiO₂/Si 片. 原料为五水合硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、醋酸镧 [$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$] 和钛酸丁酯 [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]. 其中, 硝酸铋和醋酸镧以 Bi:La = 3.25:0.75 的摩尔比混合 (过量 8% 的硝酸铋加入到溶剂中以补偿退

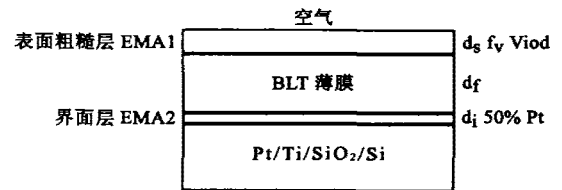


图2 沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 BLT 薄膜多层结构及相关拟合参数示意图

Fig.2 Schematic diagram of the layer structure of the BLT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates and related fitting parameters used in the fitting calculation

火过程中 Bi 的挥发), 然后将混合物溶于加热的冰醋酸中, 同时加入适量的乙酰丙酮 [$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$] 作化学添加剂以达到稳定溶剂的作用. 最后, 计量比的钛酸丁酯也加入到溶剂中. 通过蒸馏除去副产物, 将溶液的浓度调节为 0.05M. $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜是通过快速热退火处理得到的. 每层都以转速为 3500r/min 涂布到石英玻璃衬底上, 时间为 30s; 然后在 180°C 干燥 3min, 再于 350°C 热解 3min; 最后, 将 BLT 薄膜在 675°C 快速热退火 3min. 这样, 把前面的过程重复 2 次, 得到所需厚度的 BLT 薄膜.

薄膜的结晶性和取向性通过 X 射线衍射 (XRD) 谱 (D/Max-ra, CuK α , 40KV, 100mA) 来表征. 薄膜的光学性质采用紫外-近红外自动变入射角椭圆偏振光谱仪进行研究 (V-VASE by J. A. Woollam, Inc.). 实验测量入射角为 65° 和 70°. 测试光子能量范围为 2 ~ 4.5eV. 所有测试都在室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 是在 675°C 下进行快速热退火处理得到的 BLT 超薄薄膜的 XRD 谱, 从图中可以看出在 675°C 下生长的 BLT 超薄薄膜出现比较明显的 BLT (200)/(002) 和 (171) 峰以及较弱的 (060) 和 (080) 峰, 但是这些衍射峰的强度都要比厚度超过 200nm 的 BLT 薄膜弱^[8], 这是因为 BLT 薄膜很薄造成的^[10]. 但是, 双晶衍射的结果与 JCPDS 标准卡片上 BLT 多晶粉末衍射的数据基本符合, 为多晶取向, 说明制备的 BLT 薄膜是一种多晶薄膜.

椭圆偏光谱测量可直接测出材料的光学常数, 同时也能拟合计算出薄膜的厚度. 椭圆测量的基本公式为^[11]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

其中 R_p 和 R_s 分别为偏振光平行和垂直入射面方向

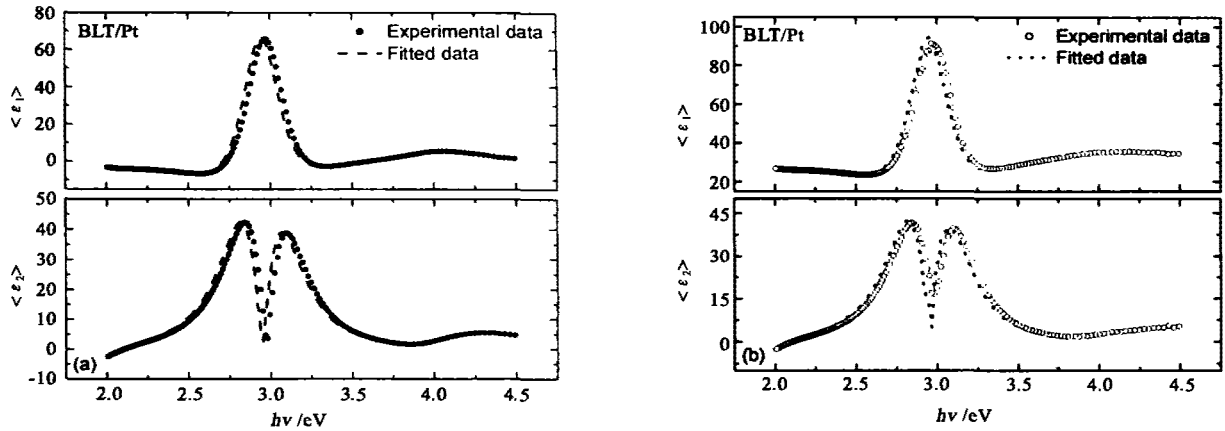


图3 BLT 薄膜在入射角为(a)65°和(b)70°的实验及拟合的赝介电函数

Fig. 3 Experimental and fitted pseudodielectric functions at the incidence angles of (a) 65° and (b) 70° of the BLT thin films

的反射系数. 只要通过测量反射光的偏振状态即可确定椭圆参数 Ψ 和 Δ . 一般地, 椭圆数据可以采用理想的两相模型通过赝介电函数来表示, 定义如下

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \langle \epsilon_1 \rangle + i \langle \epsilon_2 \rangle \\ &= \sin^2 \phi \left\{ 1 + \left[\frac{(1 - \rho)}{(1 + \rho)} \right]^2 \tan^2 \phi \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 ϕ 为测量入射角^[12]. 赝介电函数是假设被测样品只包含没有任何覆盖层的单一材料(相当于体材料). 显然, 对于多层薄膜样品, 赝介电函数给出的只是所有薄膜的介电函数的整体效应. 因此, 根据所测薄膜材料的性质采用适当的介电常数色散模型来拟合椭圆参数或赝介电函数就可以得到所测样品的复介电常数. 目前, 人们已经建立起了许多的介电常数模型. 其中, A. R. Forouhi 和 I. Bloomer 提出了描述半导体和电介质的介电常数模型(FB模型), 在此模型中, 只通过5个参数就可以很好地描述半导体和电介质的光学色散关系^[13]

$$n(E) = n_\infty + \frac{B'E + C'}{E^2 - BE + C}, \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} B' &= \frac{A(-B^2 + 2E_g B - 2E_g^2 + 2C)}{(4C - B^2)^{1/2}}, \\ C' &= \frac{A[B(E_g^2 + C) - 4E_g C]}{(4C - B)^2}, \end{aligned}$$

和

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}. \quad (4)$$

其中 $E = hc/e\lambda$ 为入射光子能量, A, B 和 C 为拟合参数, n_∞ 为高频折射率, 以及 E_g 为带宽. 同时, BLT 薄

膜的介电常数 ϵ_1 和 ϵ_2 由以下方程决定

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk. \quad (5)$$

由于 Pt 足够厚, 以致于入射光不能透过它, 它的光学常数取于文献[14]. 我们采用五相结构(空气/表面粗糙层/BLT 薄膜/界面层/Pt)进行拟合计算赝介电函数, 如图 2 所示. 表面粗糙层通过 Bruggeman EMA 模型^[12]进行描述, 假设含有 $(1 - f_v)$ 的 BLT 薄膜和 f_v 的空气. 同时, 薄膜与衬底之间的界面层也一样, 只不过假设含有 50% 的 BLT 薄膜和 50% 的 Pt. 通过方程(1) ~ 方程(5), 对在 65° 和 70° 入射角下所测量的赝介电函数同时进行拟合, 拟合参数为: 表面粗糙层厚度 d_s 、BLT 薄膜厚度 d_f 和界面层厚度 d_i , 光学模型参数 A, B, C, n_∞ 和 E_g , 以及表面粗糙层中空气的占有率 f_v . 拟合是否最佳通过无偏估计值 σ 来判断

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{2J - K} \sum_{i=1}^J [(\langle \epsilon_1 \rangle_i^{mod} - \langle \epsilon_1 \rangle_i^{exp})^2 \\ &\quad + (\langle \epsilon_2 \rangle_i^{mod} - \langle \epsilon_2 \rangle_i^{exp})^2]. \end{aligned} \quad (6)$$

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.

拟合赝介电函数获得的结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 实验曲线与拟合曲线吻合的非常好. 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. 可以看出, 对于亚微米厚度的 BLT 薄膜, 表面粗糙的厚度(表面粗糙度)比较大, 接近 BLT 薄膜厚度的 2/5. 但是, 薄膜与衬底之间的界面层的厚度却很小, 只有 1.34nm, 这说明 BLT 薄膜与衬底之间的界面基本上是清晰的. 另外, 对于表面粗糙层中

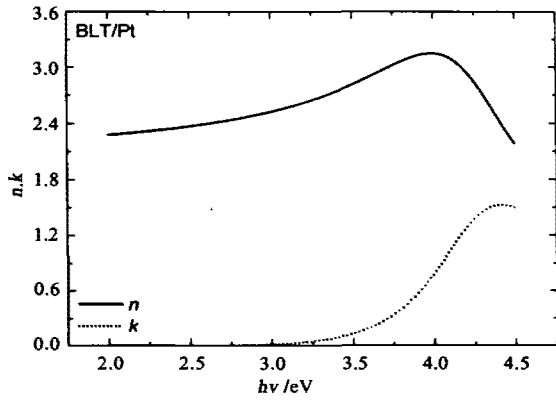


图4 BLT 薄膜的折射率和消光系数随光子能量的变化曲线
Fig. 4 Spectra of the refractive index $n(E)$ and the extinction coefficient $k(E)$ vs. photon energy of the BLT thin films

的空气占有率并不是通常的 50%，只有 21.31%，这表明对于超薄 BLT 薄膜，表面仍然是比较致密的。因此，通过五相结构模型的分析可以得到超薄薄膜的膜层微观结构。图 4 给出了通过方程(3)计算得到的光学常数 n 和 k 。折射率 n 随着光子能量的增加先增加，达到最大值 3.15(4eV)，然后下降。但是消光系数 k 随着光子能量的增加，首先为 0，这说明 BLT 薄膜在此光子能量范围是透明的，然后在 3eV 以后，迅速上升到最大值 1.52(4.45eV)，然后下降。显然，在所测量的光子能量区(2~4.5eV)，覆盖了 BLT 薄膜的透明区和吸收区。

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的原子相互作用而引起的，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 Lorentz 建立的唯象理论来解释^[15,16]。因此，透明区的折射率色散关系满足：

$$n(\lambda)^2 - 1 = S_0 \lambda_0^2 / [1 - (\lambda_0/\lambda)^2], \quad (6)$$

式中 λ_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 $E_0 = hc/\epsilon\lambda_0$ 计算得到。

表 1 BLT 薄膜的拟合参数值及厚度值

Table 1 The fitted values of the dispersion model parameters and the thickness for the BLT thin films

样品	n_∞	E_g (eV)	A	B (eV)
Bi _{3.25} La _{0.75} Ti ₃ O ₁₂	1.965 ± 0.0140	2.577 ± 0.039	0.128 ± 0.009	8.520 ± 0.003
	C (eV ²)	d_i (nm)	d_f (nm)	d_i (nm)
	18.408 ± 0.013	19.330 ± 1.098	52.007 ± 1.382	1.340 ± 0.186
	f_i (%)		σ^a	
	21.310 ± 0.602		2.241	

σ^a 值越小表示拟合的结果越好。

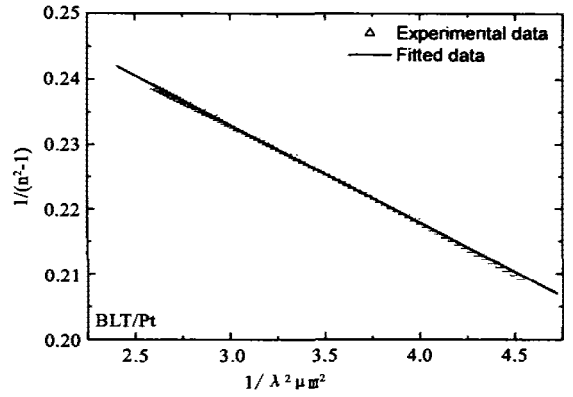


图5 BLT 薄膜的折射率色散关系的单电子模型拟合
Fig.5 The single electronic oscillator model fit for the BLT thin films

为了分析方便，图 5 给出了 BLT 薄膜($1/(n^2 - 1)$)随($1/\lambda^2$)的变化关系， S_0 和 λ_0 的值可以从直线的斜率($-1/S_0$)和长波极限($1/S_0\lambda_0^2$)中得到，最佳直线拟合为

$$1/(n(\lambda)^2 - 1) = -1.52 \times 10^{-14} \times 1/\lambda^2 + 0.28, \quad (7)$$

通过计算可得到 BLT 薄膜的单振子模型参数： $\lambda_0 = 233\text{nm}$ ， $E_0 = 5.3\text{eV}$ ， $S_0 = 0.66 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ ， $E_0/S_0 = 8.0 \times 10^{-14} \text{eVm}^2$ 。对于体材料而言，电光参数 E_0/S_0 的值为 $6 \pm 0.5 \times 10^{-14} \text{eVm}^2$ ，小于 BLT 薄膜的值。可能是由于薄膜材料具有纳米量级的晶粒尺寸所致^[17]。

BLT 薄膜的吸收系数可以通过 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 的关系获得。同时，根据 Tauc's 法则^[18]，吸收系数呈现下面的能量依赖关系

$$\alpha \propto (hv - E_g^d)^{1/2}/hv. \quad (8)$$

我们只要在 BLT 薄膜的吸收边附近作 $(ahv)^2$ 与 (hv) 的关系曲线，所作曲线的延长线与横坐标的交点($(ahv)^2 = 0$)即为所要求的直接禁带宽度 E_g^d 。图 6 所示为我们所作的关系曲线，由图中可得直接禁

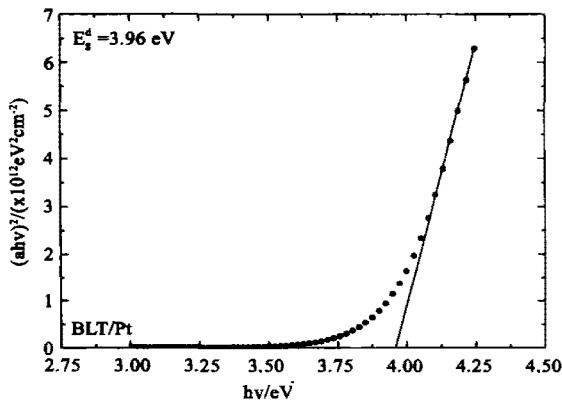


图6 BLT 薄膜的吸收边附近吸收系数与光子能量的关系图

Fig. 6 Optical absorption coefficient vs. photon energy of the BLT thin films near the absorption edges

带宽度 $E_g^d = 3.96\text{eV}$. 这个值大于文献^[8]报道的3.25 eV,也大于文献^[5,7]报道的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的禁带宽度值. 薄膜的禁带宽度随着厚度的减小而增加^[19],因此对于超薄薄膜的禁带宽度值是合理的. 从微观上看,薄膜的禁带宽度与许多因素如晶粒尺寸、晶粒取向和衬底等有关. 显然,厚度不同,薄膜的晶粒尺寸也不同,因此,对 BLT 超薄薄膜禁带宽度的准确确定还需进一步的研究.

3 结论

测量了化学溶液沉积法制备的 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 超薄薄膜的紫外可见椭圆偏振光谱. 根据经典的电介质光学色散关系以及五相结构模型,同时拟合获得薄膜在透明区和吸收区的光学常数、表面粗糙度、薄膜与衬底界面层以及 BLT 薄膜的厚度. 获得的表面粗糙层含有 21.31% 的空气成分,厚度为 19.33nm. BLT 薄膜的折射率 n 随着光子能量的增加先增加,达到最大值 3.15,然后下降. 但是消光系数 k 随着光子能量的增加,首先为 0,然后迅速上升到最大值 1.52. 同时,通过假设含有 50% 的 BLT 薄膜的 50% 的 Pt 的 EMA 模型,拟合获得薄膜与衬底界面层的厚度为 1.34nm. BLT 薄膜在透明区的折射率色散关系可以通过单电子振荡模型来解释,所得到的振子的能量为 5.3eV. 最后,根据 Tauc's 法则,BLT 薄膜的直接禁带宽度为 3.96eV.

REFERENCES

[1] Paz de Araujo C A, Cuchiare J D, Mcmillan L D, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitor. *Nature*, 1995, **374**: 627
[2] Jiang A Q, Hu Z X, Zhang L D. The induced phase transfor-

mation and oxygen vacancy relaxation in La-modified bismuth titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1): 114
[3] Shimakawa Y, Kubo Y, Tauchi Y, *et al.* Crystal and electronic structure of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(17): 2791
[4] Lee H N, Hesse D, Zakharov N, *et al.* Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a -axis orientation on silicon substrates. *Science*, 2002, **296**: 2006
[5] Gu H H, Bao D H, Wang S M, *et al.* Synthesis and optical properties of highly c -axis oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996, **283**: 81
[6] Yamaguchi M, Nagamoto T, Omoto O. Preparation of highly c -axis oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films and their crystallographic, dielectric and optical properties. *Thin Solid Films*, 1997, **300**: 299
[7] Wang X S, Zhai J W, Zhang L Y, *et al.* Structure and optical characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by met- allorganic solution deposition technique. *Infrared Physics & Technology*, 1999, **40**: 55
[8] Wang G S, Meng X J, Lai Z Q, *et al.* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films prepared by chemical solution methods. *Appl. Phys. A*, 2002, **76**: 83
[9] Al-Shareef H N, Dimos D, Boyle T J, *et al.* Qualitative model for the fatigue-free behavior of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(5): 690
[10] Chysicopoulou P, Davazoglou D, Trapalis C, *et al.* Optical properties of very thin ($< 100\text{nm}$) sol-gel TiO_2 films. *Thin Solid Films*, 1998, **323**: 188
[11] HUANG Zhi-Ming, JIN Shi-Rong, CHEN Shi-Wei, *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
[12] Jellison G E Jr, Chisholm M F, Gorbatkin S M. Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(25): 3348
[13] Forouhi A R, Bloomer I. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**: 1865
[14] Palik E D. *Handbok of Optical Constants of Solids*. FL: Academic, Orlando. 1985, 340—341
[15] Wemple S H, Didomenico M Jr. Optical properties of perovskite oxides in their paraelectric and ferroelectric phases. *Phys. Rev. B*, 1971, **3**: 1338
[16] Didomenico M Jr, Wemple S H. Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**: 720
[17] 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
[18] Tauc J C. *Amorphous and Liquid Semiconductor*. New York: Plenum Press, 1974, 159
[19] Rodriguez J, Gomez M, Ederth J, *et al.* Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films. *Thin Solid Films*, 2000, **365**: 119