

10

392-396

第 18 卷第 5 期  
1999 年 10 月

红外与毫米波学报  
J. Infrared Millim. Waves

Vol. 18, No. 5  
October, 1999

# PbTiO<sub>3</sub> 多晶薄膜的红外光谱和声子模\*

孟祥建 程建功 叶红娟 杨平雄 郭少令 褚君浩

0484.4

(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(Sol-Gel)法在硅衬底上制备了 PbTiO<sub>3</sub> 多晶薄膜, 利用红外反射光谱测量了薄膜在室温下的声子谱, 并首次观察到 8 个红外活性的声子模, 分别位于 81、135、207、300、344、460、500 和 621cm<sup>-1</sup>, 其中位于 300 和 460cm<sup>-1</sup> 的两个声子模以前未曾见报道过. 与单晶相比, 除了位于 135cm<sup>-1</sup> 的声子模向高波数移动之外, 其它的声子模均向低波数移动, 并讨论了影响声子模移动的因素.

钛酸铅

**关键词** 溶胶-凝胶, PbTiO<sub>3</sub> 薄膜, 声子模, 尺寸效应.

## 引言

属于钙钛矿型铁电体 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜因其在微电子领域中的广泛潜在应用(如红外探测器、超声波换能器等)而倍受关注. 人们已通过不同工艺如射频溅射法<sup>[1]</sup>、气相沉积法<sup>[2]</sup>、溶胶-凝胶(Sol-Gel)法<sup>[3]</sup>等制备了 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜材料, 并对其性能进行了研究. 在制备薄膜材料和开发薄膜器件的过程中, 出现了疲劳特性、漏电流等一些问题, 这些问题促使人们从微观角度研究铁电机理, 以期找到解决问题的有效手段. 软膜理论<sup>[4,5]</sup>以晶格动力学为基础研究铁电相变, 揭示了铁电相变过程中的一些共性, 促进了铁电物理学的发展. 喇曼和红外光谱是研究晶格动力学的有力手段, 有助于理解铁电的物理本质<sup>[6]</sup>, 因此引起了人们的极大兴趣. 对 PbTiO<sub>3</sub> 单晶、粉末和薄膜已经进行了喇曼光谱研究, 而关于铁电薄膜红外光谱的文献比较少, 公开报道的关于 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜红外光谱的文献只见到 1 篇<sup>[7]</sup>, 并且只给出了 0~250cm<sup>-1</sup> 之间的 3 个声子模. 本文利用 Sol-Gel 法在硅衬底上制备出了无裂纹的 PbTiO<sub>3</sub> 多晶薄膜, 通过红外反射光谱测得了 PbTiO<sub>3</sub> 的 8 个声子模, 发现了以前红外光谱中未曾观察到的 2 个声子模, 我们选择硅作衬底, 对研究集成铁电器件有十分重要的意义<sup>[8]</sup>.

## 1 实验和实验结果

以三水合乙酸铅[Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O)]和钛酸丁酯[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]为原料, 以无水乙酸[CH<sub>3</sub>COOH]为溶剂, 制备 PbTiO<sub>3</sub> 前驱体溶胶(sol), 通过旋转-镀膜(spin-coating)方式得到 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的凝胶(gel)膜. 凝胶膜在 400 C 热解 10 分钟, 650 C 快速退火 5min, 重复该过程, 得到厚度约 800nm 的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜材料.

用 Nicolet-200SXV FT-IR 红外光谱仪完成样品的远红外反射谱, 探测器是 TGS 探测器, 用镀金玻片作为反射率为 100% 的参考, 用 X 射线衍射谱(D/Max-ra, CuKα, 40kV,

\* 国家自然科学基金(编号 69738020)重点资助项目  
稿件收到日期 1998-10-12, 修改稿收到日期 1998-12-10

100mA)进行薄膜的物相分析,薄膜的表面形貌由扫描电镜(SEM)给出。

图 1 是  $\text{PbTiO}_3$  薄膜表面的 SEM 照片,可以看出薄膜晶粒排列紧密,尺寸为 100~250nm。图 2 是  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 X-射线衍射(XRD)图谱,从图中可知薄膜形成完全钙钛矿物相,呈现四方结构。图 3 是  $\text{PbTiO}_3$  样品和硅衬底基片的室温远红外光谱,从图中可以观察到 8 个反射峰,分别位于 81、155、207、344、460、500 和 621 $\text{cm}^{-1}$ ,其中位于 300 $\text{cm}^{-1}$ 处的是弱模。

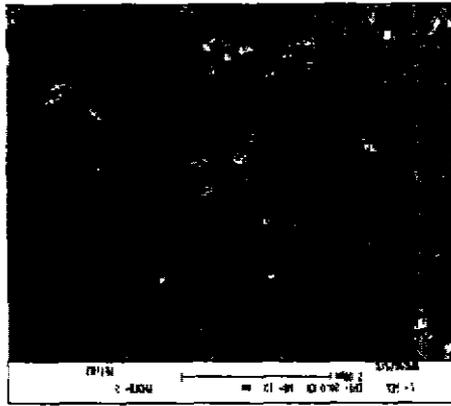


图 1 650 C 退火得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的扫描电镜图像  
Fig. 1 SEM image of  $\text{PbTiO}_3$  thin film annealed at 650 C

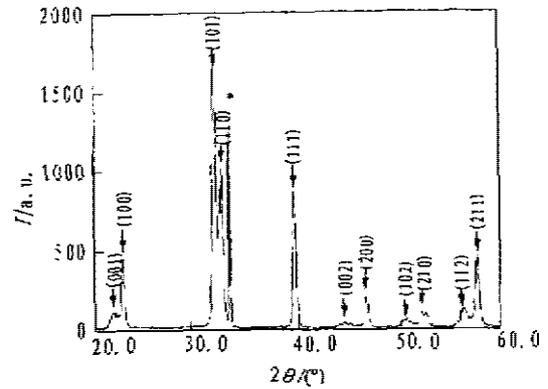


图 2  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 X-射线衍射图谱 (\* 代表 Si 衬底)  
Fig. 2 X-ray diffractogram of  $\text{PbTiO}_3$  thin film (\* represents substrate)

## 2 实验结果讨论

按晶格动力学考虑, $\text{PbTiO}_3$  属于  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构,高温立方顺电相空间群为  $O_h$ ,有  $(3n-3)=12$  个长波声子模,即  $3T_{1u}+T_{2u}$ ,其中  $T_{1u}$  模是红外活性的,而  $T_{2u}$  既非红外活性也非喇曼活性,在低温四方铁电相(空间群为  $C_{4v}$ ), $T_{1u}$  转变为  $A_1+E$ , $T_{2u}$  转变为  $B_1+E$ ,所有的振动模既是喇曼活性又是红外活性的<sup>[9]</sup>。在四方相中,由于长程静电库仑作用, $A_1+E$  和  $B_1+E$  又分裂为 TO 和 LO,它们都是喇曼活性的,只有 TO 是红外活性的<sup>[10]</sup>。因此理论上室温四方相的  $\text{PbTiO}_3$  应有 8 个红外活性的声子模,即由  $T_{1u}$  转变来的  $E(1\text{TO})$ 、 $A_1(1\text{TO})$ 、 $E(2\text{TO})$ 、 $A_1(2\text{TO})$ 、 $E(3\text{TO})$  和  $A_1(3\text{TO})$  及由  $T_{2u}$  转变来的  $B_1(\text{TO})$  和  $E(\text{TO})$ (声子模符号采用 Burns 和 Scott 使用的标计符号<sup>[9]</sup>,数字表示振动模的序号,对每一个系列,1 表示最低频率的声子模,3 则表示最高频率的声子模),然而在  $\text{PbTiO}_3$  体材料的红外实验光谱中, $B_1+E$  声子模尚未观察到。在  $\text{PbTiO}_3$  的喇曼光谱研究中,常常认为  $B_1+E$  模是简并的,故将其表示为  $B_1\oplus E$ ,或称之为“哑”模<sup>[9]</sup>。XRD 谱说明  $\text{PbTiO}_3$  薄膜已完全转化成钙钛矿四方结构,且无其它杂相,又因为  $\text{PbTiO}_3$  薄膜是多晶薄膜,所有红外活性的声子模可以在样品的红外反射光谱中表现出来。按上述分析,我们得到了 8 个反射峰对应于  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 8 个红外活性声子模。

表1 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜声子模的频率(cm<sup>-1</sup>)  
Table 1 Phonon frequencies (in cm<sup>-1</sup>) of PbTiO<sub>3</sub> thin film

振动模	E(1TO)	A <sub>1</sub> (1TO)	E(2TO)	(E+B <sub>1</sub> )	A <sub>1</sub> (2TO)	E(3TO)	A <sub>1</sub> (3TO)
薄膜(本文)	81	155	207	300和460	344	500	621
薄膜 <sup>[7]</sup> (红外光谱)	86.5	161	210	—	—	—	—
薄膜 <sup>[12]</sup> (喇曼光谱)	83	140	209	287	337	503	619
粉末 <sup>[12]</sup> (喇曼光谱)	86	142	213	287	337	507	613
单晶 <sup>[11]</sup> (喇曼光谱)	87.5	148.5	218.5	289	359.5	505	647

表1给出了本文和文献[7]的PbTiO<sub>3</sub>薄膜的红外光谱结果,以及相关PbTiO<sub>3</sub>单晶、粉末和薄膜的喇曼光谱结果<sup>[11-13]</sup>.本文得到的实验结果与Tornberg给出的PbTiO<sub>3</sub>陶瓷的红外反射谱相似<sup>[14]</sup>,只不过我们多发现了300cm<sup>-1</sup>和460cm<sup>-1</sup>反射峰,我们认为这2个反射峰对应于E和B<sub>1</sub>声子模(由T<sub>2g</sub>转化来的),与单晶或陶瓷相比,PbTiO<sub>3</sub>薄膜的晶格畸变有较大的变化,并且薄膜中存在着尺寸、应力和缺陷等因素,在这样一个特殊二维体系中,原来在单晶或陶瓷中所观察不到的B<sub>1</sub>和E模,可能会被某些因素所“诱发”,从而在红外反射光谱中表现出来.另外,文献[7]只给出了250cm<sup>-1</sup>前的3个声子模,即E(1TO)、A<sub>1</sub>(1TO)和E(2TO),我们的结果与之基本吻合,可能由于衬底不同(在该文献中使用兰宝石衬底),本文的相应的3个声子模都向低频移动.

在PbTiO<sub>3</sub>的单晶、粉末和薄膜的喇曼光谱研究中,发现在290cm<sup>-1</sup>附近有一个喇曼峰<sup>[11-13]</sup>,指出该峰对应于简并的B<sub>1</sub>⊕E模,即所谓“哑”模(如表1所示),我们认为这个所谓的“哑”模其实是由于T<sub>2g</sub>分裂出来的E模,即本实验中位于300cm<sup>-1</sup>的声子模,位于460cm<sup>-1</sup>的是B<sub>1</sub>声子模.如果B<sub>1</sub>和E是简并的话,在PbTiO<sub>3</sub>薄膜的远红外反射谱中不可能出现8个反射峰,而应当是7个.我们的实验结果也证实了起源于T<sub>2g</sub>的B<sub>1</sub>和E声子模都是红外活性的观点.

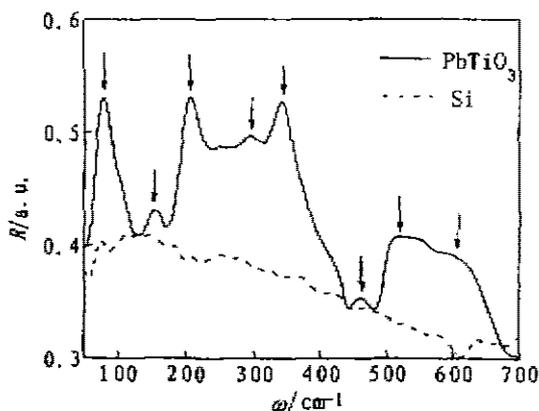


图3 PbTiO<sub>3</sub>薄膜和硅衬底的室温红外反射光谱  
Fig. 3 Infrared reflection spectra of PbTiO<sub>3</sub> thin film and Si substrate at room temperature

是红外活性的观点.

从表1可知,与PbTiO<sub>3</sub>单晶和粉末的喇曼光谱所确定的声子模相比,本文得到的PbTiO<sub>3</sub>声子模,除了A<sub>1</sub>(1TO)模外都向低波数发生了移动,声子模向低移动的行为与其晶格畸变相关.本文测得薄膜的晶格畸变 $c/a=1.0437$ ( $c=0.40920, a=0.39208$ ),面间距 $d$ 值由XRD给出,明显小于PbTiO<sub>3</sub>的标准值(JCPDS卡片6-0452中 $c/a=1.065$ ( $c=0.4130, a=0.3899$ )),也比文献[13]给出的晶格畸变( $c/a=1.056$ )小.我们认为晶格畸变值的降低可能受到两种因素

的影响:一方面由于衬底的挟持作用在薄膜内形成较大的应力(类似于 PbTiO<sub>3</sub> 单晶受到静压力的情况),使晶格畸变降低;另一方面尺寸效应对晶格畸变的降低也应有所贡献.从图 1 可知,薄膜中晶粒直径为 100~250nm.此前 Chattopadhyay 等人<sup>[15]</sup>曾对 PbTiO<sub>3</sub> 超细粉体的尺寸效应进行了研究,发现当 PbTiO<sub>3</sub> 纳米颗粒的平均直径小于 150nm 时,其晶格畸变  $c/a$  开始降低.因此我们认为薄膜中尺寸效应对晶格畸变的影响也是不容忽视的,它同样使晶格畸变值降低,引起薄膜中声子模的频率向低波数移动.

与单晶结果相比,我们观察到 A<sub>1</sub>(1TO)声子模向高频移动了 6cm<sup>-1</sup>.文献[7]也报导了类似的实验结果,他们把 A<sub>1</sub>(1TO)的这一反常行为只简单地归为 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的多晶性. Sun 等人<sup>[16]</sup>认为平面内的压应力通过压电效应可使 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的自发极化增大,从而导致 A<sub>1</sub>(1TO)频率升高. Foster 等人在 PbTiO<sub>3</sub> 单晶的喇曼实验中指出, A<sub>1</sub>(1TO)是一个比较特殊的声子模,它的特殊性是由晶格非谐性引起<sup>[11]</sup>.我们认为薄膜样品中声子模的移动是由薄膜本身的特殊环境造成的,类似静压力的应力和尺寸效应使晶格畸变减小而使声子模向低频移动,平面内的压力可使薄膜自发极化增大致使声子模向高频移动.但众多的因素同时存在,为什么仅使 A<sub>1</sub>(1TO)声子模向高频移动以及 A<sub>1</sub>(1TO)模微观机制的特殊性,还有待于深入探讨.

### 3 结论

测量了 PbTiO<sub>3</sub> 多晶薄膜红外反射光谱,得出了 8 个反射峰,首次发现了未见报道的 2 个反射峰,分别位于 300 和 460cm<sup>-1</sup>,指出这 2 个峰对应于由 T<sub>2g</sub>转化而来的 B<sub>2</sub> 和 E 声子模,并对声子模的移动进行了讨论.

### REFERENCES

- 1 Taynchi I, Pignolet A, Wang L, et al. Raman scattering from PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared on silicon substrates by radio frequency sputtering and thermal treatment. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**:394-399
- 2 Kwak B S, Boyd E P, Erbil A. Metalorganic chemical vapor deposition of PbTiO<sub>3</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**:1702-1704
- 3 Chen C, Ryder D F, Spurgeon W A. Synthesis and microstructure of highly oriented lead titanate thin films prepared by a sol-gel method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**:1495-1498
- 4 Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**:412-414
- 5 Fousek J, Janovec V. The orientation of domain walls in twinned ferroelectrics crystals. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**:135
- 6 Perry C H, Khanna B N, and Rupprecht G. Infrared studies of perovskite titanates. *Phys. Rev.*, 1964, **135**:A408-412
- 7 Fedorov I, Petzelt J, Zelezny V, et al. Far-infrared dielectric response of PbTiO<sub>3</sub> and PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin ferroelectric films. *J. Phys. Condens.*, 1995, **7**:4313-4323
- 8 De Araujo C A P, Taylor G W. Integrated ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1991, **116**:215-228
- 9 Burns G, Scott B A. Lattice modes in ferroelectric perovskites. PbTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 1973, **B7**:3088-3101
- 10 Pokorny J, Petzelt J, Gregora I, et al. Infrared and Raman spectroscopy on various PLZT ceramics. *Ferroelectrics*, 1996, **186**:115-118
- 11 Foster C M, Li Z, Grimsditch M, et al. Anharmonicity of the lowest-frequency phonon in PbTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 1993, **B48**:10160-10167

- 12 Blum J B. Raman studies on sol-gel derived  $\text{PbTiO}_3$ . *Mater. Lett.*, 1985, **3**:360-362
- 13 ZHU Tao, HAN Gao-Rong, HAN Zheng-Fu, *et al.* Studies on Raman spectroscopy of  $\text{PbTiO}_3$  thin films derived from sol-gel process. *Chinese Science Bulletin* (朱涛, 韩高荣, 韩正甫, 等, Sol-gel法制备  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 Raman 光谱研究, 科学通报), 1997, **42**(7): 771-773
- 14 Tornberg N E, Perry C H. Temperature-dependent optical phonons in lead titanate. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**(7):2946-2955
- 15 Soma Chattopadhyay, Pushan Ayyub, Palkar V R, *et al.* Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ . *Phys. Rev.*, 1995, **B52**:13177-13183
- 16 Sun L, Chen Y F, He L. Phonon-mode hardening in epitaxial  $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric thin films. *Phys. Rev.*, 1997, **B55**:12218-12222

## INFRARED REFLECTION SPECTRA AND PHONON MODES OF $\text{PbTiO}_3$ POLYCRYSTALLINE THIN FILM\*

MENG Xiang-Jian CHENG Jian-Gong YE Hong-Juan  
YANG Ping-Xion GUO Shao-Ling CHU Jun-Hao

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

**Abstract** Polycrystalline  $\text{PbTiO}_3$  thin film deposited on Si substrate by sol-gel technique was studied by infrared spectroscopy at room temperature. Eight phonon modes were observed in the spectra, which locate at 81, 155, 207, 300, 344, 460, 500 and 621  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Among these phonon modes, two modes at 300 and 460  $\text{cm}^{-1}$  have not been reported before. All modes but the one at 155  $\text{cm}^{-1}$  were observed shift downward in far-infrared spectra, and the factors which may cause the shift were discussed.

**Key words** sol-gel,  $\text{PbTiO}_3$  thin film, phonon mode, size effect.

---

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China  
Received 1998-10-12, revised 1998-12-10