

PLZT 非晶薄膜光学性质研究*

李辉道¹⁾ 张日理¹⁾ 文锦辉¹⁾ 阳生红¹⁾ 莫党¹⁾ 许煜寰²⁾ J. D. Mackenize²⁾

(¹⁾中山大学物理系, 广州, 510275;

²⁾加州大学材料与工程系, 洛杉矶, CA90023, 美国)

0484.41

摘要 用溶胶-凝胶技术制备了化学组分为 5/50/50 的 PLZT 非晶薄膜, 测试其在 200~800nm 波长范围的光学透射谱, 和 200~670nm 波长范围的椭圆光谱, 得到了 PLZT(5/50/50)非晶薄膜膜厚和光学常数谱(折射率 n 谱和消光系数 k 谱), 并与组分为 9/65/35 的 PLZT 非晶薄膜的吸收边和折射率进行了比较.

关键词 PLZT 非晶薄膜, 椭圆光谱, 光学常数.

OPTICAL PROPERTIES OF LEAD LANTHANUM ZIRCONATE TITANATE AMORPHOUS THIN FILMS*

LI Hui-Qiu¹⁾ ZHANG Yue-Li¹⁾ WEN Jin-Hui¹⁾ YANG Sheng-Hong¹⁾
MO Dang¹⁾ XU Yu-Huan²⁾ J. D. Mackenize²⁾

(¹⁾ Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 510275, China;

²⁾ Department of Material Science and Engineering, University of California, Los Angeles, CA90023, USA)

Abstract Lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) amorphous films with composition of 5/50/50 were prepared by the sol-gel technique. The optical transmission properties of the thin film were measured in the wavelength range 200 to 820nm. The ellipsometric spectra of the PLZT film on glass substrate were measured in the wavelength range 200-670nm. The thicknesses of the films and their optical constants (refractive index n and extinction coefficient k) spectra were obtained. The absorption edges and the refractive index of PLZT amorphous films with different composition were compared.

Key words PLZT amorphous film, ellipsometry, optical constants.

引言

自从 1971 年掺镧锆钛酸铅(PLZT)陶瓷问世以来,人们对其结构以及电学、光学、电光、机电等方面特性进行了大量的研究工作^[1~5],近年来的研究表明 PZT 非晶薄膜具有某些优于晶态薄膜的特性^[6],与多晶薄膜相比,非晶薄膜的制备温度较低,介电常数低,适于高频应用,透明性好,没有晶粒边缘,光散射少,同外延生长的准单晶薄膜相比,非晶膜更容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.

目前对 PZT 和 PLZT 在光学性质方面研究的较少,在较宽波长范围的光学常数谱的数据还不多. Trolier-Mckinsty 等人^[7,8]研究了晶态 PZT 薄膜的偏

光光谱,测试波长范围 400~800nm,折射率 n 变化较单调,由于膜在该范围是透明的,所以未能给出相应的消光系数 k 谱.莫党等^[9]测量了制备在 Si 片上的化学组分为 9/65/35 的 PLZT 非晶薄膜的椭圆光谱,但没有测量光透射谱.

本文用溶胶-凝胶技术在玻璃衬底上制备了组分为 5/50/50 的 PLZT 非晶薄膜,组分 5/50/50 指 Zr/Ti=50/50,La 原子的百分比为 5%.测量了其光学透射谱和椭圆光谱,得到其光学常数谱,并比较了 5/50/50 和 9/65/35 两种不同化学组分的 PLZT 非晶薄膜的吸收边和折射率.

1 样品制备和光谱测量

本文所用 PLZT 薄膜样品采用溶胶-凝胶(sol-

* 国家自然科学基金(编号 19874081)资助项目
稿件收到日期 1999-10-08,修改稿收到日期 1999-11-30

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19874081)
Received 1999-10-08, revised 1999-11-30

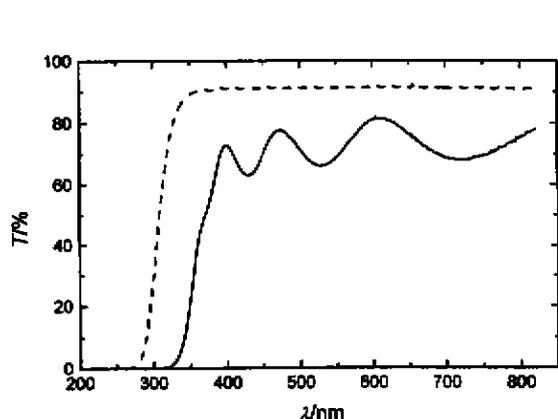


图1 玻璃衬底和PLZT(5/50/50)非晶薄膜的透射谱
Fig.1 Optical transmission spectra of the glass substrate (dashed line) and PLZT amorphous film deposited on the glass substrate (solid line)

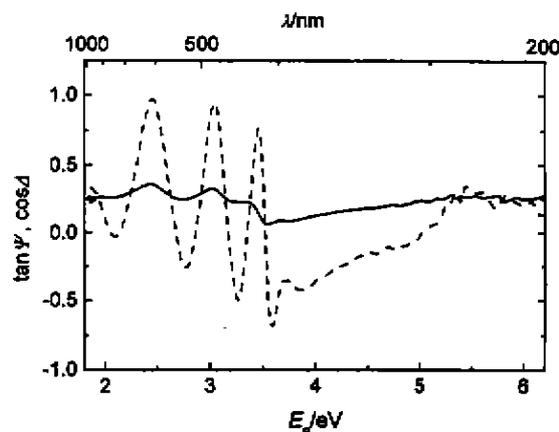


图2 PLZT(5/50/50)非晶薄膜的椭圆偏光谱
Fig.2 The spectra of the ellipsometric parameters $\tan \Psi$ (solid line) and $\cos \Delta$ (dashed line) of PLZT (5/50/50) amorphous thin film

gel) 技术制备^[6,10]. 首先将醋酸铅、烷氧基钛($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、烷氧基锆($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、镧氧化物($\text{La}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$)及醋酸、甲醇和水制成醋酸/甲醇混合溶液. 经24h分馏后旋甩在玻璃衬底上形成湿膜. 然后将湿膜在400℃退火1h, 去掉有机成分得到非晶的PLZT薄膜.

1.1 透射实验

图1给出PLZT薄膜在200~800nm波长范围内的透射谱, 图中虚线代表玻璃衬底的透过率, 实线代表玻璃衬底上PLZT薄膜的透过率. 在波长超过400nm的区间, PLZT薄膜是透明的; 当波长达到370nm时, 透过率开始下降, 在300nm处透过率降为0.

1.2 椭圆偏光实验

椭圆偏振测量是一种测定光与样品相互作用后偏振状态变化的光谱技术, 它既能获得膜厚, 又能同时获得折射率和消光系数随波长的变化, 而无须利用Kramers-Kronig色散积分^[11]从其中之一去求另一个.

椭圆测量的基本公式为^[12,13]

$$r_p/r_s = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

其中 r_p (r_s) 是偏振光在与入射面水平(垂直)方向的非涅耳反射系数, Ψ 和 Δ 称为椭圆参数, 均以角度量度 ($0 < \Psi < \pi/2$, $0 < \Delta < 2\pi$).

实验中采用光度法测量椭圆偏光, 结构装置参见文献^[14]. 通过测量光强与检偏器的方位角 $I-\theta$ 关系式, 由傅立叶分析求得椭圆参数 ($\tan \Psi, \cos \Delta$) 谱^[14]. 实验中入射角为 70° , 起偏器偏振化方向固定在 45° , 以2nm间隔测量了波长范围在200~670nm的薄膜的椭圆参数谱(见图2).

2 分析和讨论

在图2中, 按光吸收的强弱可将椭圆偏光谱分成3个区: (1) 低能区(光子能量约小于3.5eV)光吸收很弱, 光在膜内发生多次反射产生干涉效应, 导致椭圆偏光谱强烈振荡, 表明膜在该部分是“透明的”, 即 $k \sim 0$, 这与前面分析图1透射谱中相应波长范围的结论一致; (2) 高能区(光子能量约大于4eV), 光吸收强烈, 光在膜表面吸收和反射, 在膜内不发生透射, 与无膜固体材料的情况相似; (3) 中间部分吸收区.

采用优化的方法^[15]得到膜厚和 n, k 谱(参见图3). 测得本实验所使用的PLZT薄膜的厚度为325nm. 由图3可见, 当光子能量从1.85eV增加到6.2eV时, n 值从2.5增至2.9, 然后又降到2.1, 这个结果比化学组分为9/65/35的PLZT非晶薄膜的折射

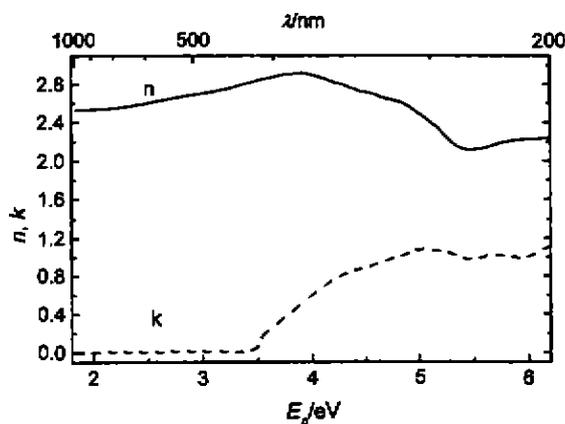


图3 PLZT(5/50/50)非晶薄膜的光学常数谱
Fig.3 The optical constant spectra of PLZT (5/50/50) amorphous films

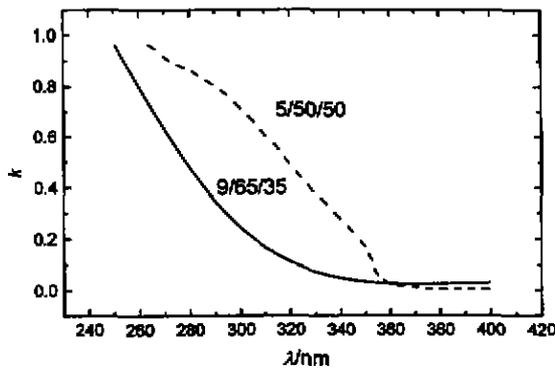


图4 不同组分的PLZT非晶薄膜的吸收边的比较

Fig. 4 The comparison of the absorption edges between PLZT amorphous films with different composition

率高. 折射率主要受膜的致密程度、电子结构和膜的组分影响. 通常La原子会减少光的折射并增加薄膜的透明性^[16], 因此我们认为两种薄膜折射率的不同主要是由于Zr和Ti的组分不同引起. 另外, 薄膜的致密程度对折射率也有很大的影响.

图4比较了组分为5/50/50和9/65/35的PLZT非晶薄膜的吸收边的不同, 后者的数据取自文献[9]. 从图中可见, 前者比后者的吸收边高, 这表明9/65/35组分的PLZT非晶薄膜的透明性更好一些. 这可能是由于前者的La的含量较多所致.

有光吸收时, 透射率和吸收率系数满足如下关系:

$$T = A \exp(-ad). \quad (2)$$

式中A是常数, 在吸边附近约为1, d是膜厚, 本文所用样品膜厚由椭圆光谱法测定为325nm. 吸收系数和消光系数的关系为

$$a = \frac{4\pi k}{d}. \quad (3)$$

由式(2)、(3)和图1的透射谱可以得到图5的消光系数谱. 比较图5和3中的消光系数谱, k均在3.5eV左右开始上升, 但图5的曲线更为光滑, 在图5中k的最大值为0.38, 对应3.8eV. 由图1的透射谱可以看出: 在波长低于320nm时透过率近似为0, 因此, 低于320nm的短波区的消光系数无法从透射谱中获得.

本文用透射谱和椭圆光谱研究了PLZT非晶薄膜的光学性质, 这两种光谱有相似和不同之处. 在透明区, 两种光谱均表现为明显的振荡. 但是在光吸收区, 前者对于较弱光吸收十分敏感, 而后者对较强光吸收

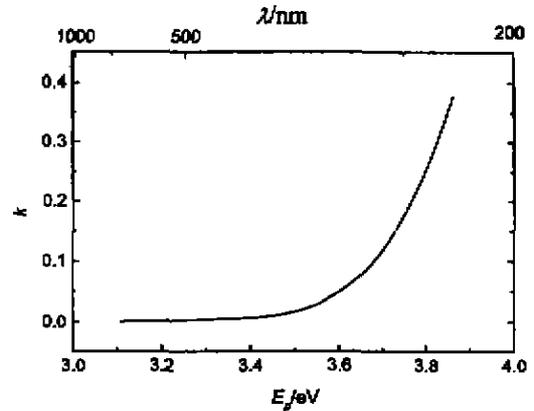


图5 PLZT(5/50/50)非晶薄膜的消光系数谱
Fig. 5 The extinction coefficient spectrum of PLZT(5/50/50) amorphous film

敏感. 当开始有光吸收时, 透射谱线明显呈下降趋势, 并且随光吸收的增加, 透过率急剧下降, 并很快降至零, 因此在吸收较强的短波区的消光系数无法从透射谱中获得. 而椭圆光谱在吸收较强的高能区却十分敏感, 前面已讨论过, 在能量较高的波段, 光几乎全部被薄膜吸收, 对于这种情况, 折射率n和消光系数k可以用椭圆参数和入射角的精确解析式表达中得到, 无须优化处理. 由此可见将透射谱与椭圆光谱结合起来可以取长补短, 有助于对薄膜的光学性质有更好的了解.

4 结论

测量了溶胶-凝胶(sol-gel)法制备的PLZT(5/50/50)非晶薄膜的透射谱和椭圆光谱, 给出其光学常数谱. 对组分为(5/50/50)和9/65/35的PLZT非晶薄膜的吸收边和折射率进行了比较, 结果表明后者的透光性更好, 前者的折射率明显大于后者.

REFERENCES

- [1] Land C, Thacher P, Haertling G. *Electrooptic Ceramics*, New York: Academic Press, 1974, 4: 137-233
- [2] Nakagawa T, Yamaguchi J, Usuki T, et al. Ferroelectric properties of RF sputtered PLZT thin film, *Japan. J. Appl. Phys.*, 1979, 18: 896
- [3] Krumins A, Fritsberg V. Semiconductor properties and general applications of optical ceramics, *Ferroelectrics*, 1981, 35: 149
- [4] Guto-Nelle A, Schickl H, Springer J. New transparent ceramics for electro-optical applications, *Ferroelectrics*, 1983, 49: 151
- [5] Meng Z, Kumar U, Cross L. Electrostriction in lead lan-

- thanum zirconate-titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68**: 459
- [6] Xu Y H, Cheng C H, Mackenzie J D. Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, and BaTiO_3 prepared by sol-gel technique, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1994, **176**: 1
- [7] Trolrier-McKinstry S, Hu H, Kru 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] Mo Dang, Li Q J, Zhu D R, et al. Ellipsometric spectra and optical constants of PLZT thin films, *Ferroelectrics*, 1999, **229**: 123
- [10] Xu Y H, Mackenzie J D. Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing, *Integrated Ferroelectrics*, 1992, **1**: 17
- [11] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition, New York: Wiley, 1986, 292—294
- [12] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam: North-Holland, 1977, 186—190
- [13] MO Dang. *Solid State Optics*, Beijing: Higher Education Press(莫党. 固体光学. 北京: 高等教育出版社), 1996, 136—138
- [14] ZHU De-Rui, LAI Tian-Shu, LI Qiu-Jun, et al. High precision automatic ellipsometer, *Acta Sci. Nature. Univ. Sunyatsent* (朱德瑞, 赖天树, 李秋俊, 等. 高精度自动化椭圆偏光谱仪, 中山大学学报(自然科学版)), 1997, **36**(4): 31
- [15] LI Qiu-Jun, Mo Dang. Data analysis for spectroscopic ellipsometry with piecewise polynomial method, *Acta Sci. Nature Univ. Sunyatsent* (李秋俊, 莫党. 椭圆偏振光谱数据处理的分段多项式法, 中山大学学报(自然科学版)), 1998, **37**(6): 35
- [16] Haertling G H. PLZT electrooptic materials and applications—a review, *Ferroelectrics*, 1987, **75**: 25