

溶胶-凝胶法制备的 PbTiO_3 薄膜的光学性质研究*

胡志高 王根水 黄志明 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-凝胶法在石英玻璃衬底上制备出均匀透明的无定形 PbTiO_3 薄膜, 并对其光学性质进行了详细的研究, 发现其折射率的波形符合经典的 Cauchy 函数. 由半导体理论计算得到无定形 PbTiO_3 薄膜的光学禁带宽度为 3.84 eV. FTIR 透射光谱研究表明无定形 PbTiO_3 薄膜在中红外波段没有吸收峰出现. 对于在 550°C 下快速热退火得到的 PbTiO_3 薄膜, 通过远红外反射光谱测量, 观察到了 6 个红外活性声子模.

关键词 PbTiO_3 , 无定形薄膜, 折射率, 禁带宽度.

OPTICAL PROPERTIES OF PbTiO_3 THIN FILMS PREPARED BY A MODIFIED SOL-GEL PROCESSING*

HU Zhi-Gao WANG Gen-Shui HUANG Zhi-Ming CHU Jun-Hao

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

Abstract Uniform and transparent PbTiO_3 amorphous thin films were deposited on the quartz glass substrate using a modified sol-gel processing. The optical properties of PbTiO_3 amorphous thin films were investigated in detail. The refractive index was calculated and in good agreement with Cauchy function. The optical band gap of the PbTiO_3 amorphous thin films was obtained about 3.84 eV using semiconductor theoretical calculation. The FTIR spectrum investigation of the PbTiO_3 amorphous thin films shows that no absorption appears in the mid-infrared region. Six IR active phonon modes were observed in the PbTiO_3 thin films annealed at 550°C by far-infrared reflectance spectra.

Key words PbTiO_3 , amorphous thin films, refractive index, band gap.

引言

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. PbTiO_3 (PT) 薄膜是一种优良的铁电材料, 具有较高的居里温度 (450°C ~ 480°C), 因而具有较宽的使用温度范围, 人们对它及对其掺杂物 (如 PZT 和 PLT) 开展过许多研究^[1-3], 由于它们在光电方面的重要应用, 对 PbTiO_3 及其掺杂物铁电薄膜和无定形薄膜的光学研究越来越重要^[4-8]. 最近, Xu 等人发现无定形 PZT 薄膜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^[9]. 这些良好的性质说明需要对无定形 PZT 薄膜和无定形 PbTiO_3 薄膜的各种性质包括其光学性质展开深入研究.

对于 PbTiO_3 薄膜的光学性质研究, H. Adachi 等人^[10]和 M. Okuyama^[11]等人通过紫外可见透射光谱对 PbTiO_3 薄膜的光学性质进行了研究. 但是, 研究的样品均为结晶薄膜, 而且没有给出 PbTiO_3 薄膜的折射率和消光系数. 因此, 无定形 PbTiO_3 薄膜和结晶 PbTiO_3 薄膜的光学常数仍然是我们研究的目标.

由于 PbTiO_3 、PZT 和 PLT 等薄膜的光学禁带宽度在 3~4 eV 左右, 所以一般的透射范围测量在 200~2000 nm 左右. 溶胶-凝胶法已被广泛用于制备各种薄膜材料, 与其它制膜工艺相比, 它具有均匀性好、化学计量比容易控制、合成温度低、设备简单、可制作大面积均匀膜以及成本低等特点.

本文研究了用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上制备的无定形 PbTiO_3 薄膜的光学性质.

* 国家自然科学基金 (批准号 60076029) 资助项目

稿件收到日期 2001-12-14, 修改稿收到日期 2002-03-06

* The support of the National Natural Science Foundation of China (No. 60076029)

Received 2001-12-14, revised 2002-03-06

1 实验过程

无定形 PbTiO_3 薄膜是通过溶胶-凝胶法制备. 原料为三水合醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 和钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, 先称量(过量 15% Pb , 以防高温时挥发)醋酸铅加热回流溶解于冰醋酸中, 加入乙酰丙酮 $[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]$ 于溶液中, 再加入计量比的钛酸丁酯, 最后通过蒸馏除去副产物, 将溶液的浓度调节为 0.4M. 溶液旋转涂在衬底之前要经过 $0.2\mu\text{m}$ 的注射过滤器过滤, 以防止细微颗粒对薄膜的污染. 无定形 PbTiO_3 薄膜是通过快速热退火处理得到的. 每层都以转速为 4000rpm 涂布到石英玻璃衬底上, 时间为 30s, 然后在 180°C 干燥 3min, 再于 380°C 热解 3min. 这一过程重复 6 次, 即共涂布 6 层, 得到所需厚度的无定形薄膜. 最后, 将无定形 PbTiO_3 薄膜在 550°C 温度下快速热退火 5min.

无定形 PbTiO_3 薄膜的光学透射性质使用 Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2S 双光束分光光度计进行研究, 以石英玻璃作对比物, 光谱范围为 $190 \sim 1100\text{nm}$. 无定形 PbTiO_3 薄膜的折射率、消光系数和光学禁带宽度通过经典的计算公式从透射谱计算得到. 经过退火的 PbTiO_3 薄膜的室温红外透射谱使用 BIO-RAD FTS 60A 傅立叶变换红外光谱仪进行测量, 远红外反射谱使用 Bruker IFS113V FTIR 光谱仪测得.

2 结果与讨论

2.1 折射率

为了得到无定形 PbTiO_3 薄膜的光学参数, 我们在 $190 \sim 1100\text{nm}$ 范围内测量了无定形 PbTiO_3 薄

膜的紫外可见透射谱, 同时也测量了石英玻璃衬底的透射谱及典型无定形 PbTiO_3 薄膜的紫外可见透射谱, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 薄膜是均匀透明的, 最大透射率接近衬底的透射率, 而且样品的透射谱线位于石英玻璃衬底的下方, 这表明所沉积的无定形 PbTiO_3 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透明振荡区和强吸收区, 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, 才会出现周期性的振荡. 随着波长减小(即能量增大), 薄膜进入强吸收区, 可以看到, 大约在 380nm 左右, 透过率急剧下降, 说明吸收显著增强, 这表明薄膜的禁带宽度在此附近. 同时, 我们还在同样的条件下测量了经过 550°C 退火后的 PbTiO_3 薄膜的紫外可见透射谱, 如图 2 所示. 可以看出, 无定形 PbTiO_3 薄膜的禁带宽度要比退火后的 PbTiO_3 薄膜的禁带宽度宽, 这种禁带宽度的漂移可能是因为薄膜晶格之间相互的作用而导致禁带的应力诱导形变所产生的^[12]. 光学常数折射率 n 和消光系数 k 可以通过 Manifacier 等^[13] 和 R. Swanepoel^[14] 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} 的两条包络线(见图 1), 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 3 为通过式(1)计算得到的折射率, 在 633nm 处, 折射率为 2.10, 要比文献

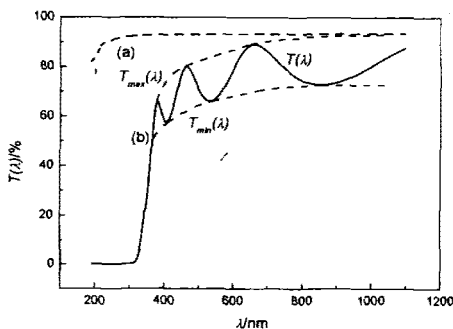


图 1 典型的 (a) 石英玻璃和 (b) 无定形 PbTiO_3 薄膜的紫外可见透射光谱图
Fig. 1 The ultraviolet-visible optical transmittance of (a) uncoated fused silica and (b) the PbTiO_3 amorphous thin films

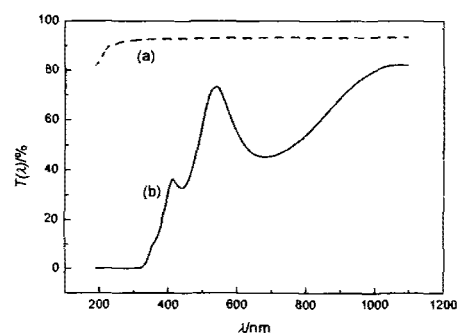


图 2 经过 550°C 退火后得到的 (a) 石英玻璃和 (b) PbTiO_3 薄膜的紫外可见透射光谱图
Fig. 2 The ultraviolet-visible optical transmittance of (a) uncoated fused silica and (b) the PbTiO_3 thin films annealed at 550°C

[11]报道的结晶 PbTiO₃ 薄膜的折射率 2.70 小,可能是因为我们计算的是无定形薄膜.与文献[15]报道的无定形 PMZT 薄膜和文献[16]报道的无定形 PLZT 薄膜相比较,结果相近(2.10 左右),这也说明了无定形薄膜的折射率比结晶膜的小.我们可以计算得到薄膜的厚度为

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

其中 M 为两个极值之间的振荡数目,计算得到的厚度如图 3 所示.图 3 所示的折射率随波长的变化与经典的 Cauchy 函数符合得很好,有

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (4)$$

其中 a 、 b 和 c 为常数.我们可计算得到 $t = 314.16 \text{ nm}$, $a = 2.027$, $b = 1.402 \times 10^4$, $c = 5.566 \times 10^9$.

对经过 550℃ 退火后的 PbTiO₃ 薄膜,也可以通过上面给出的计算方法计算得到其折射率.根据前面的分析可知,在相应的波段,退火后的 PbTiO₃ 薄膜的折射率要比原位沉积的无定形 PbTiO₃ 薄膜的折射率高.我们通过计算得到 $\lambda = 534 \text{ nm}$ 时,其折射率为 3.06,显然高于无定形 PbTiO₃ 薄膜的值 2.12.

无定形 PbTiO₃ 薄膜的消光系数也可以从透射谱中计算得到^[13],即

$$\alpha(\lambda) = 4\pi k / \lambda. \quad (5)$$

在透射振荡的峰值 657nm 处,计算得到其消光系数为 8.9×10^{-3} .

2.2 禁带宽度

由图 1 可知,无定形 PbTiO₃ 薄膜在波长为 400 ~ 1100nm 范围内表现出良好的透光性,在 380nm 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 α 之间满足^[13,17]

$$T = T_0 \exp(-\alpha t), \quad (6)$$

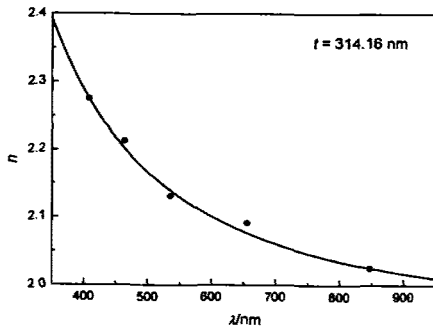


图 3 无定形 PbTiO₃ 薄膜的折射率随波长的变化图
Fig. 3 Refractive index of the PbTiO₃ amorphous thin films as a function of wavelength

其中 T_0 是与折射率有关的系数,有

$$T_0 = \frac{16n_0n_1(n^2 + k^2)}{[(n_0 + n)^2 + k^2][(n_1 + n)^2 + k^2]}. \quad (7)$$

一般在高频区,折射率 $n^2 \geq k^2$,因此 PbTiO₃ 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^[18],即

$$T = \exp(-\alpha t). \quad (8)$$

无定形 PbTiO₃ 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^[19],吸收系数呈现下面的能量依赖关系:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu. \quad (9)$$

这样,我们联立式(8)和(9),可得

$$\left[-\frac{(h\nu) \ln(T)}{t} \right]^2 \propto (h\nu - E_g). \quad (10)$$

我们只要在没有定形 PbTiO₃ 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 4 为我们的拟合关系曲线,由图中可得禁带宽度 $E_g = 3.84 \text{ eV}$,比文献[11]和[12]报道的结晶 PbTiO₃ 薄膜的禁带宽度 3.54eV 和 3.7eV 要大,比文献[15]报道的无定形 PZT 薄膜的禁带宽度(2.1 ~ 2.2eV)和文献[15]报道的 PLZT 薄膜的禁带宽度(2.8eV)都要大,但与文献[16]报道的无定形 PLZT 薄膜的禁带宽度(3.83eV)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而造成的.从微观上看,薄膜的禁带宽度与许多因素如晶粒尺寸和晶粒取向等有关,因此,对无定形 PbTiO₃ 薄膜的禁带宽度的准确确定尚需深入研究.

2.3 红外光谱

FTIR 光谱仪是利用迈克尔逊干涉仪将入射的红外频率的电磁波调制成为低频干涉波,再由计算机进行

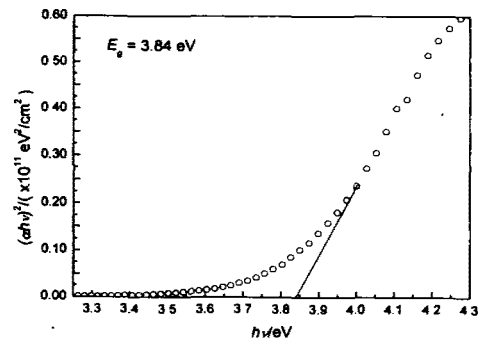


图 4 无定形 PbTiO₃ 薄膜的吸收边附近吸收系数与光子能量的关系图

Fig. 4 Absorption coefficient vs photon energy of the PbTiO₃ amorphous thin films near the absorption edge

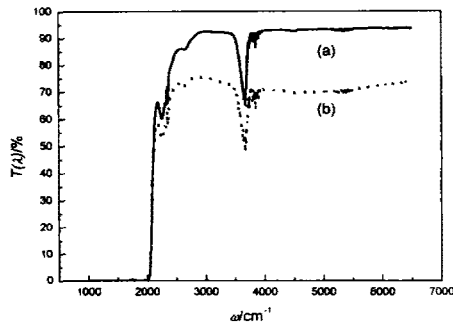


图5 室温下测得的(a)石英玻璃和(b)无定形PbTiO₃薄膜的红外透射光谱图

Fig.5 FTIR spectra of (a) uncoated fused silica and (b) the PbTiO₃ amorphous thin films at room temperature

快速傅立叶变换,将干涉图转变成能辨认的光谱图.这种光谱仪具有高分辨率、宽波段等特点,能测量强吸收、强散射、弱吸收和弱发射物质的样品.我们对原位沉积的PbTiO₃薄膜和在550℃退火后的PbTiO₃薄膜分别进行了中红外波段的透射测量,并与石英玻璃衬底相比较,两者都没有发现吸收峰,这可能是因为薄膜是非晶态薄膜(无定形薄膜).

图5给出了室温下测到的原位沉积的无定形PbTiO₃薄膜的红外透射光谱图,波长大于5μm的吸收是由于石英玻璃衬底的充分吸收所导致的.文献[20]研究了以α-Al₂O₃和Si为衬底的PLT薄膜的红外透射行为,在中红外波段也没有发现吸收峰.

X.J.Meng等人^[21,22]通过远红外反射光谱研究了在Si衬底上制备的PbTiO₃多晶薄膜的性质,并对反射峰所对应的声子模进行了指认.我们对原位沉积的PbTiO₃薄膜和在550℃退火后的PbTiO₃薄膜分别进行了远红外反射光谱测量,发现原位沉积的PbTiO₃薄膜无明显的远红外反射峰,但对于退火后的样品存在明显的反射峰.与文献[12]相比较,我们也观察到了薄膜中6个声子模,并出现了一个未知反射峰,如图6所示.表1给出了它们相应的值,同时也给出了文献[21]报道的快速热退火的PbTiO₃薄膜的

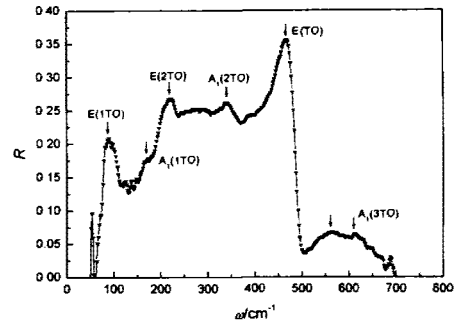


图6 室温下测得远红外反射光谱图

Fig.6 The far-infrared reflectance spectra of the PbTiO₃ thin films annealed at 550℃ at room temperature

PbTiO₃多晶薄膜的峰值.

从表1中可看出,所指认的值基本相同,至于未知峰,我们认为这是由于样品在550℃快速热退火5min可能造成薄膜含有非晶化的成分所导致,这需要进行进一步的研究来确认.

3 结论

采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上制备出均匀透明的无定形PbTiO₃薄膜,分别测量了其原位沉积和在550℃退火的紫外可见透射光谱,对于原位沉积的无定形PbTiO₃薄膜,发现在380nm左右有一陡峭的吸收边,在波长为400~1100nm范围内表现出良好的透光性,并得出无定形PbTiO₃薄膜的禁带宽度要比退火后的PbTiO₃薄膜的禁带宽度宽.从透射光谱图中利用经典的计算方法获得无定形PbTiO₃薄膜的折射率色散行为,折射率随波长的变化与经典的Cauchy函数符合得很好,得到厚度为 $t = 314.16\text{nm}$.根据Tauc's法则,拟合得到其能带宽度为3.84eV. FTIR红外光谱研究表明无定形PbTiO₃薄膜在中红外波段没有吸收峰出现,利用远红外反射光谱,我们观察到了薄膜中的6个红外活性声子模,并且出现了一个未知峰,这可能是由于薄膜中的非晶成分诱导产生的.

表1 PbTiO₃薄膜的声子模频率(cm⁻¹)

Table 1 Phonon frequencies(in cm⁻¹)in PbTiO₃ thin films annealed at 550℃

声子模	E(1TO)	A ₁ (1TO)	E(2TO)	A ₁ (2TO)	E(TO)	A ₁ (3TO)	Unknown
PbTiO ₃	88	167	220	342	467	612	562
PbTiO ₃ [21]	81	161	207	346	460	622	—

致谢:作者感谢赖珍荃、郭旭光、孟祥建、林铁等同志在本项工作中给予的技术上的帮助。

REFERENCES

- [1] G. H. Haertling. PLZT electro-optic materials and applications-A review. *Ferroelectrics*, 1987, **75**:25
- [2] Vest R. Metallo-organic decomposition (MOD) processing of ferroelectric and electro-optic films: A review. *Ferroelectrics*, 1990, **102**:53
- [3] MENG Xiang-Jian, CHEN Jian-Gong, YE Hong-Juan, *et al.* Characterization of the crystallization behaviors in the PbTiO₃ thin films on Si substrates by an infrared spectroscopy technique. *Infrared Physics and Technology*, 2000, **41**:47
- [4] 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
- [5] Taguchi I, Pignolet A, Wang L, *et al.* Raman scattering from PbTiO₃ thin films prepared on silicon substrates by radio frequency sputtering and thermal treatment. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1):394
- [6] Ching-Prado E, Reynes-Figueroa A, Katiyar R S, *et al.* Raman spectroscopy and x-ray diffraction of PbTiO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(3):1920
- [7] HUANG Zhi-Ming, MENG Xiang-Jian, YANG Ping-Xiong, *et al.* Optical properties of PbZr_xTi_{1-x}O₃ on platinumized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(26):3980
- [8] 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
- [9] Xu Y, PENG C H, Mackenzie J D. Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃ and BaTiO₃ prepared by sol-gel technique. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **176**:1
- [10] Adachi H, Mitsuyu T, Yamazaki O, *et al.* Ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(2):736
- [11] Okuyama M, Usuki T, Hamakawa Y, *et al.* Epitaxial growth of ferroelectric PLZT thin film and their optical properties. *Appl. Phys.*, 1980, **21**:339
- [12] Thomas R, Dube D C. Structural, electrical and optical properties of sol-gel processed Lead Titanate thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(12A):7337
- [13] Manificier 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.*, 1976, **9**:1002
- [14] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**:1214
- [15] Krempasky J, Wang L, Proctor M, *et al.* Optical properties of PZT and PMZT sputtered thin films. *Solid State Communications*. 1991, **78**(12):1039
- [16] ZHU De-Rui, LI Qiu-Jun, LAI Tian-Shu, *et al.* Optical properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate amorphous thin films. *Thin Solid Films*, 1998, **314**:210
- [17] YANG Ping-Xiong, HUANG Zhi-Ming, CHU Jun-Hao. Energy gap and infrared absorption of layer structure perovskite ferroelectric thin films. *J. Infrared Millim. Waves* (杨平雄, 黄志明, 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
- [18] Thomas R, Dube D C, Kamalasanan M N, *et al.* Optical and electrical properties of BaTiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 1999, **346**:212
- [19] J. C. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York, 1974, pp159
- [20] XIAO Ding-Quan, PENG Wen-Bing, QIAN Zheng-Hong, *et al.* Optical and infrared transmission characteristics of (Pb, La) TiO₃ thin films. *Phys. Stat. Sol.* (1), 1994, **145**:K67
- [21] MENG Xiang-Jian, CHEN Jian-Gong, YANG Ping-Xiong, *et al.* IR spectroscopy of PbTiO₃ thin films obtained from different annealing methods. *Acta Physica Sinica* (孟祥建, 程建功, 杨平雄, 等. 不同退火方式得到的 PbTiO₃ 薄膜的红外光谱研究. *物理学报*), 2000, **49**(2):371
- [22] MENG Xiang-Jian, CHEN Jian-Gong, YE Hong-Juan, *et al.* Infrared reflection spectra and phonon modes of PbTiO₃ polycrystalline thin film. *J. Infrared Millim. Waves* (孟祥建, 程建功, 叶红娟, 等. PbTiO₃ 多晶薄膜的红外光谱和声子模. *红外与毫米波学报*), 1999, **18**(5):392