

文章编号: 1001-9014(2004)03-0181-04

磁控溅射法制备的 PZT 非晶薄膜光学性质研究

胡志高, 赖珍荃, 黄志明, 王根水, 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: 采用磁控溅射方法在石英玻璃上制备了 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) ($x=0.52$) 非晶薄膜, 并测量了 200~1100nm 的紫外-可见-近红外透射光谱. 基于薄膜的结构和多层结构的透射关系, 发展了仅有 6 个拟合参数的光学常数计算模型. 利用该模型, 可以同时获得薄膜在宽波段范围内的光学常数和厚度, 得到折射率的最大值为 2.68, 消光系数的最大值为 0.562, 拟合薄膜厚度为 318.1nm. 根据 Tauc's 法则, 得到 PZT 非晶薄膜的直接禁带宽度为 3.75eV. 最后, 利用单电子振荡模型成功地解释了薄膜的折射率色散关系.

关键词: $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; 非晶薄膜; 折射率; 禁带宽度

中图分类号: TN383.1 **文献标识码:** A

OPTICAL PROPERTIES OF PZT AMORPHOUS THIN FILMS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

HU Zhi-Gao, LAI Zhen-Quan, HUANG Zhi-Ming, WANG Gen-Shui
SHI Fu-Wen, CHU Jun-Hao

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

Abstract: The optical properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.52$) amorphous thin films on vitreous silica substrates by RF magnetron sputtering were investigated by UV ~ VIS ~ NIR transmittance measurement in the wavelength range of 200 ~ 1100nm. Meanwhile, based on the structure of thin films on the transparent substrate and the transmittance relations of multilayer structure, the fitting method with six fitting parameters was developed to calculate the optical constants. The optical constants of thin films in the wide wavelength range and the film thickness were obtained simultaneously. The maximum values of the refractive index and extinction coefficient are 2.68 and 0.562, respectively. The film thickness by the fitting is 318.1nm. According to Tauc's law, the direct band gap of the PZT amorphous thin film is found to be 3.75eV. Finally, the dispersion relation of the refractive index of the thin films is successfully interpreted by considering a single-oscillator model.

Key words: $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; amorphous thin films; the refractive index; the 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多种功能器件. 其中, 锆钛酸铅 ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 或 PZT) 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人们关注^[1]. 近年来研究表明 PZT 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^[1]. 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.

对于 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的光学性质研究, Trolier-Mckinstry^[2] 等人研究了 PZT 薄膜的椭圆偏光谱, 测试波长范围为 300 ~ 700nm. Zhu 等人^[3], 李辉道等^[4] 和莫党等^[5] 分别测量了溶胶-凝胶法制备的 PLZT 非晶薄膜的椭圆偏光谱和透射光谱, 但没有研究磁控溅射法制备的 PZT 非晶薄膜的光学性质和没有对透射光谱进行分析. 因此, PZT 非晶薄膜和 PZT 结晶薄膜的光学常数仍然有待于进一步的研究.

对于沉积在透明衬底上的单层薄膜, 可以通过

收稿日期: 2002-08-08, 修回日期: 2004-03-23

基金项目: 国家重点基础研究 (G001CB3095)

作者简介: 胡志高 (1975-), 男, 江西高安人, 博士. 方向为凝聚态物质的光学性质、光电子器件和椭圆偏振光谱测量技术.

Received date: 2002-08-08, revised date: 2004-03-23

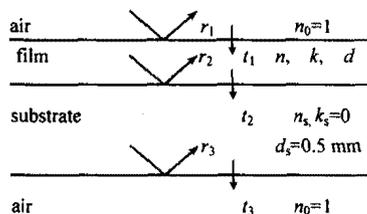


图1 沉积在石英玻璃衬底上的 PZT 非晶薄膜多层结构及相关光学参数示意图

Fig.1 Schematic diagram of the layer structure of the PZT amorphous thin film on the vitreous silica substrates and related optical parameters used in the fitting calculation of the optical constants

透射测量获得光学常数,但是计算步骤较繁琐.众所周知,一定材料的光学常数色散关系可以通过基于材料本身物理特性的某种数学关系来描述.目前,人们已经建立起了许多的光学常数模型.其中, A. R. Forouhi 和 I. Bloomer 提出了描述无定形半导体和电介质的光学常数模型,此模型只通过 5 个参数就可以很好地描述无定形半导体和电介质的光学色散关系^[6]. 本文据此发展了一种基于透射光谱的拟合方法,通过这种方法,我们可以同时获得 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 非晶薄膜的光学常数和厚度.

1 样品制备和光谱测量

本文所用的 PZT 非晶薄膜样品采用磁控溅射法制备,首先准备直径为 10cm 的 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.52$) 靶,预溅射 30min 以达到稳定的溅射条件,真空室的真空度为 $7 \times 10^{-6}\text{ Pa}$. 然后通过增加氩气使其压力达到 1.6Pa. 薄膜溅射在直径为 30mm、厚度

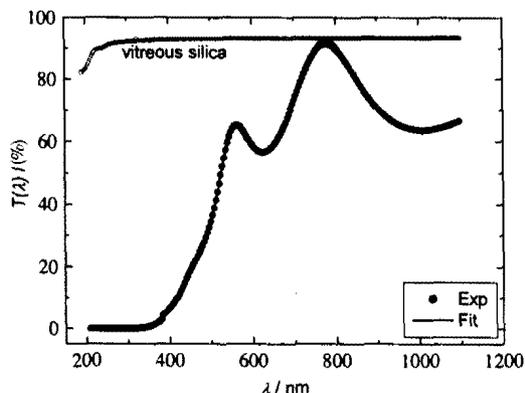


图2 PZT 非晶薄膜(实点)和石英玻璃衬底(圆点)的紫外可见透射光谱以及拟合曲线

Fig.2 Transmission spectra of the uncoated vitreous silica(circle dots), and the PZT amorphous thin film on the vitreous silica substrate(solid dots), and the fitting curve(solid line). Notations in legends: exp(experimental) and fit (fitting)

为 0.5mm 的石英玻璃衬底上. 溅射速率为 3 ~ 4nm/min, 经过一段时间溅射后, 获得了所需厚度的 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 非晶薄膜.

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.52$) 非晶薄膜的光学透射性质通过 PERKIN ELMER UV/VIS Spectrometer Lambda2S 双光束分光光度计来研究,以石英玻璃作对比物,光谱范围为 200 ~ 1100nm. 薄膜的厚度通过 DEKTAK3 测厚仪来测量.

2 结果和讨论

2.1 拟合模型的建立

对于沉积在透明衬底上的单层 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.52$) 非晶薄膜如图 1 所示,我们可以得到如下的关系式^[7]:

$$T = \frac{n_s |E_t|^2 (1 - R_2^2)}{n_0 (1 - R_2 R_3)},$$

$$E_t = \frac{t_2 t_3 \exp(-i\delta)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta)}. \quad (1)$$

$$r_1 = \frac{n_0 - n_f}{n_0 + n_f}, \quad r_2 = \frac{n_f - n_s}{n_f + n_s}, \quad r_3 = \frac{n_s - n_0}{n_s + n_0}, \quad n_f = n - ik.$$

$$R_i = |r_i|^2, \quad t_i = 1 + r_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

式(2)中 n_s 为衬底的折射率, n_0 为环境媒质的折射率(这里指空气即 $n_0 = 1$); $\delta = 2\pi d(n - ik)/\lambda$, 其中 n, k 和 d 分别为薄膜的折射率, 消光系数和厚度; r_1, r_2 和 r_3 分别为空气与薄膜界面, 薄膜与衬底界面和衬底与空气界面处的菲涅耳反射系数; t_1, t_2 和 t_3 分别为空气与薄膜界面, 薄膜与衬底界面和衬底与空气界面处的菲涅耳透射系数. 显然, 首先要求得衬底的折射率 n_s , 可以通过测量衬底裸片的透射实验值获得:

$$T_{exp,s} = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1}, \quad n_s = \frac{1}{T_{exp,s}} + \left(\frac{1}{T_{exp,s}^2} - 1\right)^{1/2}. \quad (3)$$

但是我们发现波长低于 256nm 后, 石英玻璃衬底并非完全透明, 具有一定的吸收. 显然, 式(3)在此范围不适用, 所在 200 ~ 256nm 波长范围的光学常数取自于参考文献[8]. 然后, 根据 A. R. Forouhi 和 I. Bloomer 提出的无定形半导体和电介质的光学常数模型^[6]:

$$n(E) = n_\infty + \frac{B'E + C'}{E^2 - BE + C} \quad \text{和} \quad k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}$$

其中
$$B' = \frac{A(-B^2 + 2E_g B - 2E_g^2 + 2C)}{(4C - B^2)^{1/2}},$$

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

$$E = hc/e\lambda. \quad (5)$$

这里的 A, B 和 C 为拟合参数, n_∞ 为高频折射率, E_g 为带宽参数. 至此, 拟合模型通过方程 (1), (2), (3), (4) 和 (5) 已经建立, 其中 A, B, C, n_∞, E_g 和厚度 d 为模型参数. 拟合时, 由方程 (6) 决定拟合是否最佳:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2. \quad (6)$$

其中 $T_{exp,i}$ 和 $T_{cal,i}$ 分别为第 i 个点的计算和测量的值; m 为测量值的总数, 拟合的过程就是优化 σ , 使其最小的过程.

2.2 光学常数的拟合结果

根据前面得到的拟合模型, 我们采用改进的 Levenberg-Marquardt 计算方法对透射光谱的实验值进行拟合, 因为这种方法比 SIMPLEX 计算方法收敛的要快. 图 2 给出了 PZT 非晶薄膜的紫外-可见-近红外透射光谱以及通过拟合模型拟合的结果. 可以看到, 拟合结果与测量结果在整个测量范围内符合得很好, 对于 PZT 非晶薄膜, 在 776nm 处, 薄膜透射率几乎达到衬底透射率的 93%, 这说明薄膜在该处是透明的. 薄膜的吸收边比较宽, 所以可以通过以上提出的拟合模型来进行拟合, 其拟合结果以及偏差参见表 1. 足够小的 σ 可以保证拟合结果的准确性, 而且拟合得到的厚度值 318.1nm 非常接近测量的值 316.8nm, 这表明模型对整个测量波长范围(200~1100nm)都是适用的.

拟合获得的折射率和消光系数随波长的变化如图 3 所示, 折射率的最大值为 2.68 (3.18eV 或 390nm), 在 632.8nm (1.96eV) 处, 折射率为 2.48, 大于溶胶凝胶法制备的 PZT 非晶薄膜的折射率 2.20^[1], 与 PLZT^[4] 非晶薄膜相等. 消光系数的变化趋势与折射率的相反, 消光系数的最大值 0.562 (5eV 或 248nm). 在 632.8nm 处, 消光系数为 1.4×10^{-2} . 在干涉振荡区, 消光系数为 7×10^{-7} , 接近于 0. 说明磁控溅射法制备的 PZT 非晶薄膜是均匀透明的.

表 1 PZT 非晶薄膜的拟合参数值及测量厚度值
Table 1 The fitted values of the dispersion model parameters and the measured thickness

样品	n_∞	E_g (eV)	A	B (eV)
$\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	2.164 ± 0.003	1.539 ± 0.005	0.291 ± 0.004	6.112 ± 0.010
	C (eV ²)	d (nm)	d_m (nm)	σ
	12.191 ± 0.055	318.1 ± 0.2	316.8	0.0033

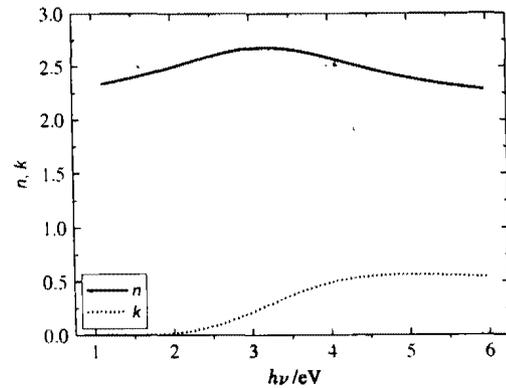


图 3 PZT 非晶薄膜的折射率和消光系数随光子能量的变化曲线

Fig. 3 Spectra of the refractive index $n(E)$ and the extinction coefficient $k(E)$ vs. photon energy of the PZT amorphous thin films

PZT 非晶薄膜的吸收系数可以通过 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 的关系获得, 图 4 给出了 $\log(\alpha)$ 随能量 $h\nu$ 变化的曲线. 同时, 根据 Tauc's 法则^[9], 吸收系数呈现下面的能量依赖关系:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g^d)^{1/2}/h\nu. \quad (7)$$

我们只要在 PZT 非晶薄膜的吸收边附近作 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线, 所作曲线的延长线与横坐标的交点 ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) 即为所要求的禁带宽度 E_g^d . 图 5 是我们所作的关系曲线, 由图中可得直接禁带宽度 $E_g^d = 3.75\text{eV}$. 这个值与 PLZT 非晶薄膜的值 3.75eV 相等^[3], 接近于 PLZT 非晶薄膜的值 3.80eV^[4], 但是小于溶胶凝胶法制备的 PbTiO_3 非晶薄膜的值 3.84eV^[10].

2.3 单振子模型拟合的结果

对于带间跃迁, 电介质中光学常数和频率的依

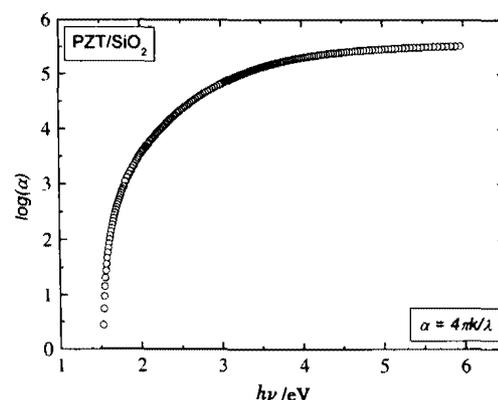


图 4 PZT 非晶薄膜的吸收系数随光子能量的变化曲线

Fig. 4 Photon-energy-dependence of the absorption coefficient for the PZT amorphous thin films

赖关系,可以用 Lorentz 建立的唯象理论来解释^[11]. 因此,振荡区的折射率色散关系满足:

$$n(\lambda)^2 - 1 = S_0 \lambda_0^2 / [1 - (\lambda_0/\lambda)^2]. \quad (8)$$

这里, 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 $E_0 = hc/e\lambda_0$ 计算得到. 为了分析方便,图 6 给出了 PZT 非晶薄膜 ($1/(n^2 - 1)$) 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:

$$1/(n(\lambda)^2 - 1) = -1.69 \times 10^{-14} \times 1/\lambda^2 + 0.24. \quad (9)$$

PZT 非晶薄膜的参数 S_0 、 λ_0 、 E_0 和折射率色散系数 [$hc/(e\lambda_0 S_0)$] 的值见表 2 所示. 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 [12] 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. 同时,PMZT(4|40|60) 非晶薄膜^[13], PLZT(14|10|100) 薄膜和 PLZT(9|65|35) 薄膜^[14] 各参数的值也列于表 2 中,以便比较. 从表 2 中可以看出,非晶薄膜的 S_0 值小于结晶薄膜的值,但是非晶薄膜的 λ_0 值却大于结晶薄膜的值. 因此,非晶薄膜的比值 (E_0/S_0) 要高于结晶薄膜的值,比值 (E_0/S_0) 是带间跃迁的特征,而且可以用来直接评价薄膜的电光性质和非线性光学性质. 这可能是由于非晶薄膜相对于结晶薄膜具有低致密性和更高的禁带宽度所导致的.

表 2 PZT 非晶薄膜的单电子模型拟合参数值
Table 2 A single-oscillator model dispersion parameters for measured sample and samples from references

样品	λ_0 (nm)	S_0 (10^{14}m^{-2})	E_0 (eV)	E_0/S_0 ($10^{-14} \text{eV} \cdot \text{m}^2$)
PZT 非晶薄膜 (本项研究)	267	0.59	4.64	7.80
PMZT (4 40 60) [13]	233	0.615	5.33	8.66
PLZT (9 65 35) annealed [14]	226~228	0.82~0.88	5.44~5.49	6.23~6.35
PLZT (14 10 100) annealed [14]	224	0.88	5.54	6.29

3 结论

测量了磁控溅射制备的 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.52$) 非晶薄膜的紫外-可见-近红外透射光谱,并且发展了一种基于透射光谱和单层薄膜结构的拟合计算方法. 通过拟合计算,获得了 PZT 非晶薄膜在宽波段范围内的光学常数以及禁带宽度,同时也拟合得到

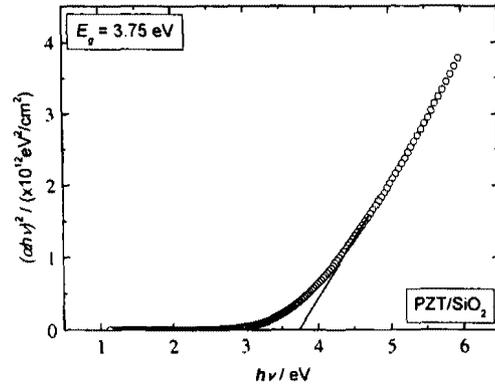


图 5 PZT 非晶薄膜的吸收边附近吸收系数与光子能量的关系图
Fig. 5 Optical absorption coefficient vs. photon energy of the PZT amorphous thin films near the absorption edge

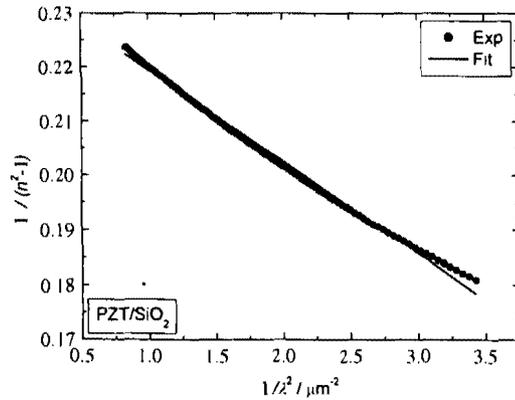


图 6 PZT 非晶薄膜的折射率色散关系的单电子模型拟合
Fig. 6 The single electronic oscillator model fit for the PZT amorphous thin films. notations in legends: Exp (experimental) and Fit (fitting)

薄膜的厚度. 透射光谱表明 PZT 非晶薄膜的吸收边比较宽,不存在陡峭的吸收边,折射率和消光系数的最大值分别为 2.68 和 0.562,这些值与所报道的非晶薄膜的值基本相等. 同时也表明使用的拟合模型可以用来计算 PZT 非晶薄膜的光学常数. 根据 Tauc's 法则, PZT 非晶薄膜的直接禁带宽度为 3.75eV. 最后,透明振荡区的折射率色散关系通过单电子振荡模型来解释,得到振子的能量为 4.64eV.

REFERENCES

[1] Xu Y H, Peng 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]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, 176: 1—17.

(下转第 188 页)

当的匹配层,选取 1500—1600nm 作为设计和优化波段,在这个波段优化目标是 s 和 p 光的透过率对于 0 度到 80 度入射角都要大于或等于 95%,采取随机与共轭梯度相结合的方法进行优化,最终膜系为 51 层,其透过率随波长变化曲线如图 1 至图 8 所示.

3 结论

利用 Rugate 膜系理论在红外光谱区 1500—1600nm 波段内,入射角从 0 度到 80 度设计了宽角度减反射薄膜,探索出了一条新型膜系设计的途径,其优化结果是较为理想的.这一研究方法如能在太阳能、光通信、航天、激光等领域应用,将大大地提高光能的利用率,具有重要的应用价值.

REFERENCES

- [1] Austin R, Miohod R, Guenther A, *et al.* Influence of structural effects on laser damage thresholds of discrete and inhomogeneous thin film and multilayers[J]. *NBS Special Publication*, 1972, **372**: 135—138.
- [2] Dobrowolski J A, Love D G. Optical thin film synthesis program based on the use of fourier transforms[J]. *Appl. Opt.*, 1978, **17**: 3039—3043.
- [3] Southwell W H. Coating design using very thin high and low index layers[J]. *Appl. Opt.*, 1985, **24**: 457—460.
- [4] Baumeister P. Simulation of a rugate filter via a stepped index dielectric multilayer[J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**: 2644—2648.
- [5] Southwell W H. Rugate index profile which suppresses all harmonic stopbands. optical interference coatings[J]. *Technical Digest Series*, 1988, **6**: 142—146.
- [6] Sossi L, Eesti. The design of thin film[J]. *NSVTead. Akad. Toim. Fuus. Mat*, 1974, **3**: 229—233.
- [7] Craig R. Method for analysis of the characteristic matrix in optical systems[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1987, **4**: 1092—1095.
- [8] Lin Yong-Chang, Lu Wei-Qiang. Optical thin-film principles[M]. Beijing: National Defence Industry Press(林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社), 1990, 239.
- [9] Dobrowolski Li Li, Sullivan J A. Novel thin film polarizing beam-splitter and its application in high efficiency projection displays[J]. *SPIE*, 1999, **3634**: 52—62.
- [10] Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solid* [M], Orlando: Academic FL, 1985, 759.
- [11] Tauc J C, *Amorphous and Liquid Semiconductor* [M], New York: Plenum Press, 1974, 159.
- [12] Hu Z G, Wang G S, Huang Z M, *et al.* Optical properties of PbTiO₃ thin films prepared by a modified sol-gel processing[J]. *J. Infrared Millim. Waves*(胡志高, 王根水, 黄志明, 等. 溶胶-凝胶法制备的 PbTiO₃ 薄膜的光学性质研究. 红外与毫米波学报), 2002, **21**(3): 175—179.
- [13] Wemple S H, Didomenico M Jr, Optical properties of perovskite oxides in their paraelectric and ferroelectric phases [J]. *Phys. Rev. B*, 1971, **3**: 1338—1351.
- [14] Majumder S B, Jian M, Katiyar R S, Investigations on the optical properties of sol-gel derived lanthanum doped lead titanate thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **402**: 90—98.
- [15] Krempask Y J, Wang L, Proctor M, *et al.* Optical properties of PZT and PMZT sputtered thin films[J]. *Solid State Communications*, 1991, **78**(12): 1039—1043.
- [16] Okuyama M, Usuki T, Hamakawa Y, *et al.* Epitaxial growth of ferroelectric PLZT thin film and their optical properties[J]. *Appl. Phys.*, 1980, **21**: 339.
- [17] Trolrier-McKinstry S, Hu H, Krupanidhi S B, *et al.* Spectroscopic ellipsometry studies on ion beam sputter deposited Pb(Zr, Ti)O₃ films on sapphire and Pt-coated silicon substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **230**: 15—27.
- [18] Zhu D R, Li Q J, Lai T S, *et al.* Optical properties of lead lanthanum zirconate titanate amorphous thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **314**: 210—213.
- [19] Li H Q, Zhang Y L, Wen J H, *et al.* Optical properties of lead lanthanum zirconate titanate amorphous thin films[J]. *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—204.
- [20] Mo D, Li Q J, Zhu D R, Ellipsometric spectra and optical constants of PLZT thin films[J]. *Ferroelectrics*, 1999, **229**: 123—130.
- [21] Forouhi A R, Bloomer I, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **34**: 7018—7026.
- [22] Kim S Y, Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods[J]. *Appl. Opt.*, 1996, **34**: 6703—6707.

(上接第 184 页)