

文章编号:1001-9014(2007)06-0405-04

## PMNT 薄膜可见-红外光学性质的研究

刘爱云<sup>1,2</sup>, 薛建强<sup>2</sup>, 侯云<sup>2</sup>, 葛玉建<sup>2</sup>, 黄志明<sup>2</sup>, 褚君浩<sup>2</sup>

(1. 上海师范大学物理系, 上海 200234; 2. 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:**通过对不同组分的铈镁钛酸铅(PMNT)薄膜的紫外-可见透射光谱以及红外椭圆偏振光谱的分析,利用 Tauc-Lorentz(T-L) + Cauchy 色散关系和经典中红外色散关系,得到了该材料在可见和中红外区的光学常数,发现在可见和中红外区,薄膜的折射率随着 PT (PbTiO<sub>3</sub>)含量的增加而增大,但是薄膜的光学禁带宽度随之而减小。

**关键词:**PMNT 薄膜; 化学溶液法; 红外椭圆偏振光谱

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF PMNT THIN FILMS IN VISIBLE AND MID-IRRED RANGES

LIU Ai-Yun<sup>1,2</sup>, XUE Jian-Qiang<sup>2</sup>, HOU Yun<sup>2</sup>, GE Yu-Jian<sup>2</sup>,  
HUANG Zhi-Ming<sup>2</sup>, CHU Jun-Hao<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

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

**Abstract:** The ultra-visible transmission spectra and infrared spectroscopic ellipsometry were measured on the (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMNT) thin film with different component. The optical constants and optical band-gap of the thin films were obtained by using the Tauc-Lorentz(T-L) + Cauchy and middle infrared dispersion. It is found that the refractive index of PMNT increases as the wavelength increases in visible and mid-infrared ranges and the optical band-gap decreases slowly as the wavelength increases.

**Key words:** PMNT thin films; chemical solution deposition; infrared spectroscopic ellipsometry

### 引言

(1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMNT) 是典型的弛豫铁电体, 因具有优异的介电、压电、电致伸缩和热释电性质而引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 它在工业探伤、非制冷型红外焦平面成像以及光电子器件等许多领域有广泛的应用前景<sup>[2]</sup>. 现在人们利用多种方法来制备 PMNT 薄膜, 化学溶液法因成本低廉、组成易于调控等优点得到了广泛的应用. 随着 PMNT 材料研究的深入, 对其光学性质的研究将对理解和优化基于 PMNT 薄膜材料的光电子器件设计具有重要的意义. Wang X 等人<sup>[3]</sup>研究了 PMNT 体材料的可见光学性质, 发现其折射率随 PbTiO<sub>3</sub> (PT) 含量的增加而上升, 但是未能对 PMNT 薄膜

材料的光学常数变化规律进行阐述. 本文对不同组分 PMNT 薄膜的紫外-可见光谱和红外椭圆偏振光谱进行分析, 得到了其在可见区和中红外区的光学常数, 并深入研究了组分对 PMNT 光学常数和光学禁带宽度的影响.

### 1 试验

利用化学溶液法制备不同组分的 (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (x=0, 0.15, 0.22, 0.3) 薄膜, 这里分别用 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 标识. 分别以三水醋酸铅、乙醇镁、乙醇铈和钛酸丁酯为前驱体来引入铅、镁、铈和钛, 采用乙二醇甲醚做溶剂, 并加入适量的乙酰丙酮做稳定剂. 首先通过减压干燥除掉三水醋酸铅中的水分, 在加入乙醇铈和钛酸丁酯时应在氮

收稿日期: 2006-12-05, 修回日期: 2007-07-09

Received date: 2006-12-05, revised date: 2007-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(60407014 和 60527005)、上海市启明星科学基金(06QH14018 和 06QA14056)、上海市应用材料研究和发基金(0423)和上海市教育委员会科学研究(07ZZ70)资助项目

作者简介: 刘爱云(1975-)女, 湖北仙桃人, 博士, 从事铁电薄膜的研究.

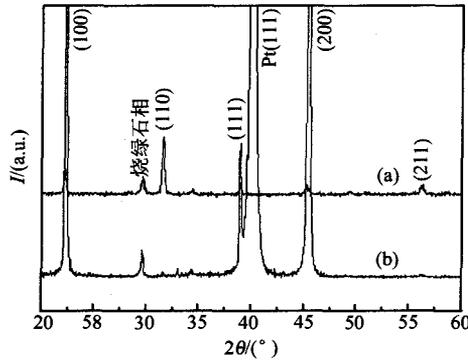


图1 生长在不同衬底上 PMNT( $x=0.4$ ) 的 XRD (a) 宝石衬底 (b) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底  
Fig.1 XRD of PMNT ( $x=0.4$ ) on different substrates (a) on sapphireb (b) on platinized silicon

气氛下操作,为了补偿在退火过程中铅的挥发,在引入铅时让其过量 6%,配制出稳定的前驱体溶液.接着用旋转涂覆法分别在宝石衬底和 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上得到均匀致密的薄膜.然后在快速退火炉中进行热处理,热处理工艺为:200℃ (240s) ~ 380℃ (240s) ~ 750℃ (240s).

用 x 射线衍射 (XRD) 来表征薄膜的晶化程度和微结构,在 Lambda 2S Perkin Elmer UV/Vis spectrometer 双光束分光光度计上得到了 PMNT 薄膜在 300 ~ 1100nm 范围的透射光谱.用红外椭圆偏振光谱仪得到 2.5 ~ 12.5μm 范围 PMNT 薄膜的椭圆偏振光谱.

## 2 结果和讨论

### 2.1 薄膜的结晶状况

图 1 为生长在宝石衬底和 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 PMNT( $x=0.4$ ) 薄膜的 XRD 图谱.除少量的烧绿石相外,薄膜基本上呈结晶良好的钙钛矿结构.其他组分的 PMNT 薄膜也有相似的 XRD 图谱.

### 2.2 可见区的光学性质

本文采用 Tauc-Lorentz(T-L) + Cauchy 模型来拟合宝石衬底上 PMNT 薄膜的透射光谱. T-L 色散关系是由 Jellison G E 等在 1996 年提出来的<sup>[4]</sup>,是根据 Tauc 点状态密度和标准 Lorentz 模型来计算介电函数虚部  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2} \frac{1}{E}, & (E > E_g) \\ 0, & (E < E_g) \end{cases}, \quad (1)$$

这样介电函数实部可以通过 Kramers-Kronig (K-K) 关系得到

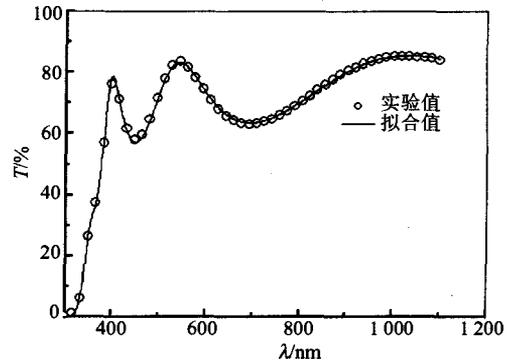


图2 生长在宝石片上 PMNT( $x=0.4$ ) 薄膜在 300 ~ 1100nm 范围的透射光谱以及拟合结果  
Fig.2 The experimental and calculated transmission spectrum of PMNT( $x=0.4$ ) on sapphire in 300 ~ 1100nm

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(E)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (2)$$

式(1)和式(2)中的  $A$  为跃迁矩阵元,  $E_0$  为跃迁能量的峰值,  $C$  为展宽因子,  $E_g$  为带隙能量,  $\varepsilon_\infty$  为高频介电常数,  $P$  为积分主值. Cauchy 色散关系的表达式为

$$\begin{cases} n = A_n + B_n/\lambda^2 + C_n/\lambda^4 \\ k = A_k \exp[B_k(\lambda/1240 - C_k)] \end{cases}, \quad (3)$$

式(3)中  $A_n$ 、 $B_n$ 、 $C_n$ 、 $A_k$ 、 $B_k$ 、 $C_k$  为参数.

图 2 为宝石衬底上 PMNT( $x=0.4$ ) 薄膜在 300 ~ 1100nm 范围的透射光谱.透射光谱上呈现薄膜干涉引起的波峰和波谷.当波长 > 400nm 时,PMNT 薄膜的吸收非常小即呈现良好的透明性,当波长 < 400nm 时,PMNT 薄膜的透过率变小,表明在该区域薄膜吸收随波长的减小而增大.其他组分的 PMNT 薄膜的透射光谱也有类似的特点.利用 Tauc-Lorentz(T-L) + Cauchy 色散关系拟合了宝石衬底上不同组分 PMNT 薄膜的透射光谱,得到了不同组分薄膜的光学常数.图 3 为不同组分 PMNT 薄膜在 400 ~ 1100nm 范围的折射率值,当波长 > 400nm,消光系数  $k$ ,接近于 0.在 400 ~ 1100nm 区域,薄膜的折射率随波长的增加而降低.由于 1# ~ 4# 薄膜的拟合厚度非常接近,分别为 232, 231.1, 239 和 230nm,所以厚度对光学性质的影响可以忽略,又因它们采用相同的热处理工艺,故可以认为折射率的变化是由薄膜成分改变引起的.插图 4 为不同组分 PMNT 薄膜在 600nm 处的折射率值,可见薄膜折射率随 PbTiO<sub>3</sub> (PT) 含量的增加而增大,这与不同组分的 PMNT 单晶材料类似<sup>[3]</sup>,其原因应该归结于 PT 的折射率比 PMN 的折射率要高.不过与相同组分 PMNT 单晶相比,薄膜材料的折射率偏小,这可能与薄膜中存在孔

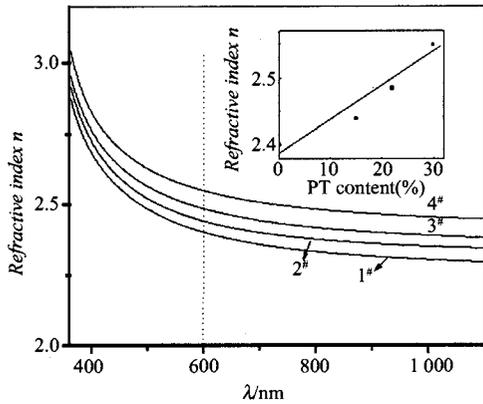


图3 宝石片上不同组分 PMNT 薄膜可见区的折射率插图为不同组分 PMNT 薄膜在 600nm 处的折射率随 PT 含量的变化关系

Fig. 3 The refractive index of PMNT thin films with different composition in the visible region. Inset: the refractive index at 600nm vs. PT content

隙有关.

在吸收边附近 PMNT 薄膜的吸收系数和光子能量满足<sup>[5]</sup>直接跃迁关系式:  $\alpha E = C_d(E - E_g)^{1/2}$ ; 其中 E 为光子能量,  $\alpha$  为吸收系数,  $E_g$  为光学禁带宽度. 通过  $(\alpha E)^2$  与 E 的关系中直线部分外推到  $(\alpha E)^2 = 0$ , 即而求得光学禁带宽度  $E_g$ . 图 4 给出了不同组分 PMNT 薄膜的禁带宽度值, 从图上可以看出薄膜的光学带宽随 PT 含量的增加而减小, 说明 PT 含量的增加薄膜禁带宽度有降低的趋势, 在 PMNT 单晶材料中也有类似的规律. 根据晶格动力学理论, 钙钛矿结构的铁电材料的静态介电常数主要受  $BO_6$  八面体影响. 在八面体中, B 位阳离子的 d 轨道与氧离子的 2p 轨道形成了材料的能带结构, 从而决定了禁带宽度, 对于 PMNT 材料, 随着 PT 含量的变化, 占据 B 位的  $Mg^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Nb^{5+}$  离子的比例会发生变化, 从而导致了光学禁带宽度的改变. PT 含量上升,  $Ti^{4+}$  离子较多地占有 B 位, 导致了光学禁带的增大.

### 3.3 中红外区的光学性质

我们用经典中红外色散关系来拟合生长在 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底的 PMNT 薄膜的红外椭圆偏振光谱, 中红外色散关系可用下式来描述<sup>[6,7]</sup>

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0} \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon_2 = \frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0} \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{cases} \quad (4)$$

其中  $\varepsilon_\infty$  为高频介电常数, N 为单位体积的晶胞数目, q 为离子有效电荷,  $M^*$  为单个晶胞内阴、阳离子

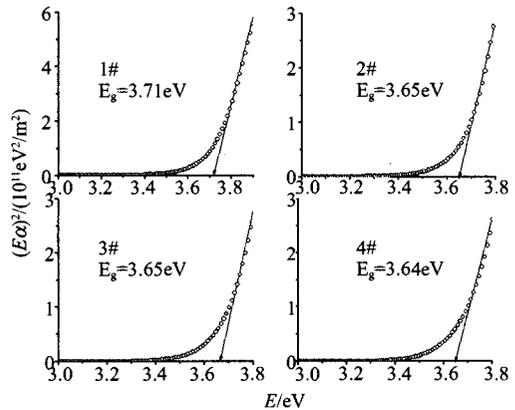


图4 生长在宝石片上不同组分 PMNT 薄膜的  $(\alpha E)^2$  与 E 关系曲线及由此推出的光学带宽  $E_g$  值

Fig. 4  $(\alpha E)^2$  vs. E for PMNT thin films with different composition on sapphire and the deduced  $E_g$

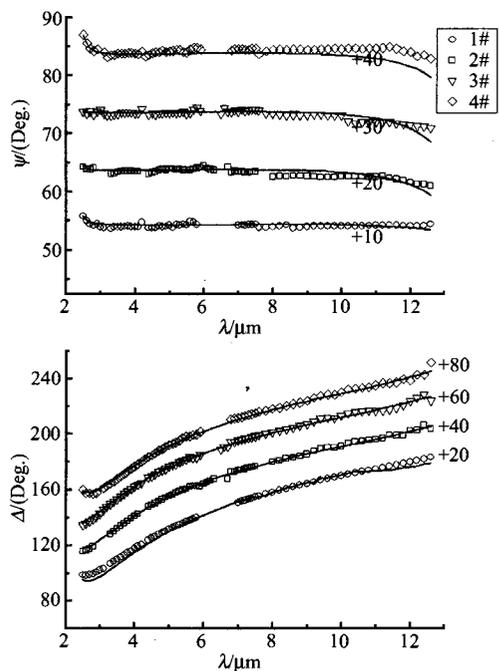


图5 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上不同组分 PMNT 薄膜在 2.5 ~ 12.5  $\mu m$  范围的红外椭圆偏振光谱以及拟合值(实线为拟合值)

Fig. 5 The experimental and calculated infrared spectroscopic ellipsometry of PMNT thin films with different composition on platinumized silicon in 2.5 ~ 12.5  $\mu m$

的简约质量,  $\tau$  为与能量有关的豫弛时间.

图 5 为 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上不同组分 PMNT 薄膜在 2.5 ~ 12.5  $\mu m$  范围的红外椭圆偏振光谱. 采用空气/薄膜/Pt 的三层结构模型利用波长-波长方法拟合偏振光谱. 拟合值和测量值非常接近, 表明拟合效果很好. 由此而得到不同组分 PMNT 薄膜的光学常数如图 6 和图 7 所示, 在中红外区 PMNT 薄膜

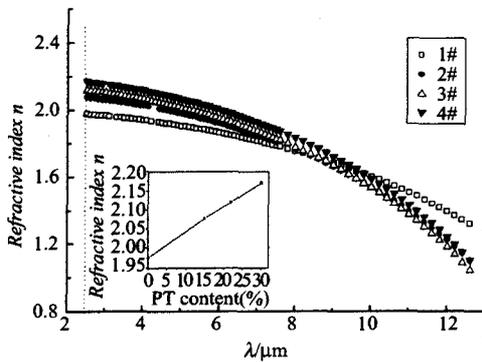


图6 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上不同组分 PMNT 薄膜在 2.5 ~ 12.5 μm 范围的折射率插图为不同组分 PMNT 薄膜在 2.5 μm 处的折射率随 PT 含量的变化关系

Fig. 6 The refractive index of PMNT thin films with different composition on platinized silicon in 2.5 ~ 12.5 μm. Inset: n vs. PT content at 2.5 μm

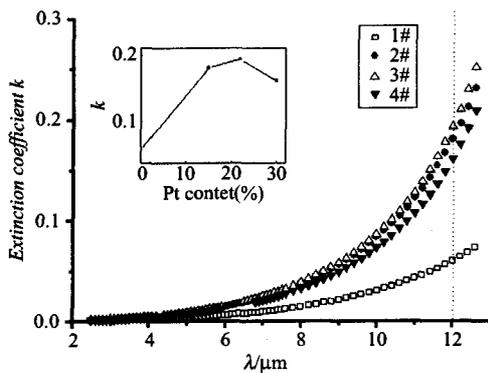


图7 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上不同组分 PMNT 薄膜在 2.5 ~ 12.5 μm 范围的消光系数插图为不同组分 PMNT 薄膜在 12.0 μm 处的消光系数随 PT 含量的变化关系

Fig. 7 The extinction coefficient of PMNT thin films with different composition on platinized silicon in 2.5 ~ 12.5 μm. Inset: k vs PT content at 12.0 μm

折射率随波长的增加而减小,消光系数随波长的增加而增加。插图为薄膜红外区光学常数与 PT 含量的关系。PMNT 薄膜中红外区折射率随 PT 含量的增加而增大,而消光系数最初随 PT 的增大而增大,在  $x = 0.2$  附近出现最大值而后随 PT 含量的增大而减小。红外区薄膜折射率具有和可见区相同的变化规律,但是对于消光系数来讲,这种变化趋势可能与有效质量  $M^*$  和有效电荷  $q$  有关。随着 PT 含量的增加,  $M^*$  下降,而有效电荷  $q$  也随之下降,从而导致了消光系数的上述变化<sup>[8,9]</sup>。

### 3 结语

化学溶液法制备的不同组分 PMNT 薄膜结晶良好并具有典型的钙钛矿结构。利用 T-L + Lorentz 和中红外色散关系分别拟合了薄膜的紫外可见透射光谱和红外椭圆偏振光谱,得到了相应的光学常数。应用吸收系数和光学禁带宽度的关系得到了不同组分薄膜的光学禁带宽度。研究发现随 PT 含量的增加,薄膜折射率增大,光学禁带宽度减少。

### REFERENCES

- [1] Koo T Y, Gehring P M, Shirane G, *et al.* Cheong, Anomalous transverse acoustic phonon broadening in the relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ , [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**:144113—144118.
- [2] XU Gui-Sheng, LUO Hao, WANG Zhe-Chu, *et al.* The ferroelectric and piezoelectric properties in new relaxor ferroelectric single crystals PMNT [J]. *Science Bulletin* (许桂生, 罗豪, 王泽初, 等. 新型弛豫型铁电单晶 PMNT 的铁电与压电性能. *科学通报*), 1999, **44** (20): 2157—2161.
- [3] Wang X, Chan H L W, Choy C L, *et al.* Abnormal phase transitions for tetragonal  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  single crystals at low temperature [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**:4411—4415.
- [4] Jellison G E Jr, Modine F A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**:371—373; Jellison G E Jr, Modine F A. Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**:2137.
- [5] Liu A Y, Meng X J, Xue J Q, *et al.* Electrical and optical properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$   $\text{PbTiO}_3$  thin films prepared by chemical solution deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**:072903—072905.
- [6] Huang Z M, Meng X J, Yang P X, *et al.* Optical properties of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  on platinized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (26): 3980—3982.
- [7] HU Zhi-Gao, ZHAO Qiang, HUANG Zhi-Ming, *et al.* Investigations on the inferred spectrometric ellipsometry of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡志高, 赵强, 黄志明, 等.  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  薄膜红外椭圆偏振光谱研究. *红外与毫米波学报*), 2003, **22** (1): 59—62.
- [8] SUN Jing-Lan, LI Ya-Wei, LI Tian-Xin, *et al.* Electrical transport properties of  $\text{BiFeO}_3$  thin film [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (孙璟兰, 李亚巍, 李天信, 等.  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中的电学输运性质. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (6): 401—404.
- [9] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, *et al.* Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡古今, 洪学鹏, 陈静, 等. 高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26** (2): 89—91.