

文章编号: CN31-1363(2000)02-0299-05

## (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> 铁电薄膜光学性质的研究

李辉道<sup>1</sup>, 唐新桂<sup>1,2</sup>, 刘毅<sup>1,3</sup>, 唐振方<sup>1</sup>, 张曰理<sup>1</sup>, 莫党<sup>1</sup>

(1. 中山大学物理系, 广州 510275; 2. 广东工业大学数理系, 广州 510090; 3. 深圳大学师范学院物理教育系, 深圳 518060)

**摘 要:** 用溶胶凝胶法在 Si(100) 衬底上制备了 (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> 铁电薄膜样品, 测量了其在 2.3~5.0eV 能量范围的椭圆光谱, 并获得样品的膜厚和在该区间的光学常数谱. 实验发现 Pb 离子被 Ca 离子取代后, 折射率峰向低能方向移动; 同时随着 Ca 含量的增加, (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> 的吸收边向低能方向移动, 表明 Ca 离子取代 Pb 离子后, 禁带宽度  $E_g$  减小. 还讨论了引起折射率峰移动和禁带宽度  $E_g$  减小的原因.

**关 键 词:** 椭圆光谱; 光学常数; 铁电薄膜

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

### 1 引言

PbTiO<sub>3</sub> 是一种钙钛矿型结构的铁电材料, 具有自发极化大, 居里点高, 介电常数小, 晶轴比值大等特点. PbTiO<sub>3</sub> 中的 Pb 离子被 Ca 离子取代, 则获得高热电系数, 低居里温度、高  $c$  轴取向的 (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> 薄膜<sup>[1]</sup>.

A. Tsuzsuki 等<sup>[2]</sup> 和 E. Yamaka 等<sup>[3]</sup> 分别用溶胶凝胶法和射频溅射法制备了 Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 和 Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 铁电薄膜, 并对其铁电性进行了研究. 对 PCT 薄膜的热释电性、机电性、应力效应和电子发射<sup>[4~10]</sup> 等方面也有文献报道, 但到目前为止还没有关于 (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> 铁电薄膜的基本光学常数的报道. 本文用溶胶凝胶法制备了 Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) (简称 PT、PCT10、PCT20) 铁电薄膜, 用椭圆光谱法研究了其光学性质, 并获得了它们的基本光学常数谱, 同时还讨论了 Ca 取代 Pb 后折射率和吸收边的变化.

### 2 样品的制备

铁电薄膜的制备方法有多种, 目前制备 PCT 铁电薄膜的方法主要是射频溅射法<sup>[3]</sup> 和溶胶凝胶法<sup>[2,4,6,8,9]</sup>. 射频溅射法需在真空环境下进行, 成本较高, 而且难以控制膜的化学和物理特性<sup>[11]</sup>. 溶胶凝胶法是非真空的化学方法, 易于控制组分, 烧结温度低, 薄膜均匀性好, 而且成本较低. 在本实验中采用溶胶凝胶法制备 PCT 铁电薄膜.

收稿日期: 1999-05-14, 收到修改稿日期: 1999-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19874081)

作者简介: 李辉道, 女, 1972 年生, 博士研究生

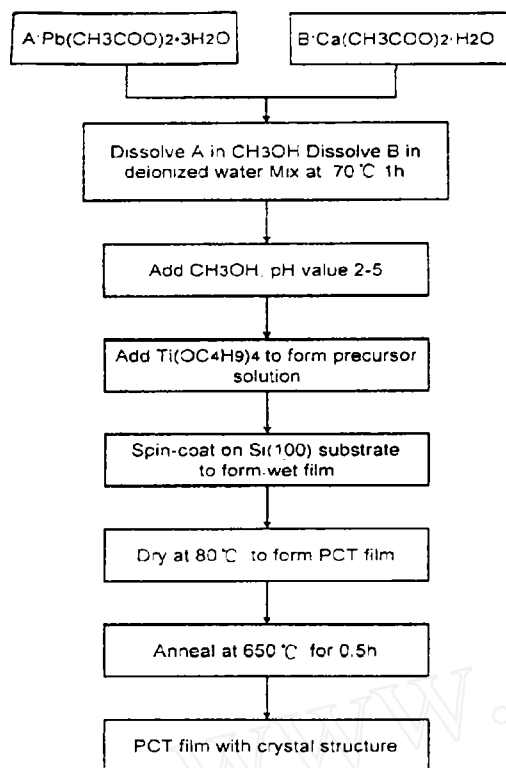


图 1 用溶胶凝胶法制备 PCT 薄膜的流程图

Fig. 1 Flow diagram for sol-gel processing of PCT films

### 3 椭圆偏光谱实验

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, 这种测量是非破坏性的, 具有高灵敏度和高精度, 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<sup>[12]</sup>从其中之一去求另一个。

椭圆偏测量的基本式是<sup>[13,14]</sup>:

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

其中  $r_p$  ( $r_s$ ) 是偏振光在与入射面平行 (垂直) 方向的菲涅耳反射系数,  $\Psi$  和  $\Delta$  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谱, 结构装置如图 2 所示。从氙灯发出的光经单色仪分光后

图 1 给出用溶胶凝胶法制备 PCT 铁电薄膜过程的流程图。实验采用分析纯醋酸铅, 醋酸钙和化学纯钛酸丁酯为原料, 去离子水和酚醇甲醇作溶剂, 为了延缓钛酸丁酯的剧烈水解, 在溶液中加入一定量的冰醋酸做稳定剂。先将醋酸铅按一定的摩尔比溶入甲醇中, 醋酸钙溶于水, 然后将二者混合在一起, 升温至 70°C 搅拌 1h, 加入冰醋酸调节 pH 值至 2~5 的范围, 再缓慢加入钛酸丁酯, 形成 PCT 复合金属醇盐前驱体溶液。预先把 Si 衬底用去离子水清洗干净, 然后再浸在 2% 的氢氟酸溶液中以去掉 Si 表面的氧化层。将前驱体溶液滴在 Si(100) 衬底上, 匀胶后形成湿凝胶, 经干燥箱在 80°C 下干燥形成非晶的 PCT 薄膜。然后经 650°C 退火 0.5h, 得到晶化的 PCT 铁电薄膜。

用 D/Max-III A(Cu K $\alpha$ )X 射线衍射仪和 SEM(S-3500N, Hitachi, Japan) 分别测量 PCT 铁电薄膜的晶相结构和表面形貌。由 XRD 谱分析发现 PT 和 PCT10 薄膜为四方相, PCT20 薄膜为立方相结构。

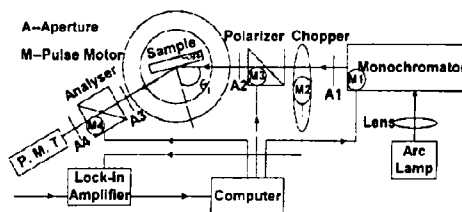


图 2 自动化转动检偏计式椭圆偏光谱仪的光学、控制和数据采集系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the optical, control and data acquisition system of the automatic rotating-analyzer ellipsometer

导出单波长的光, 经起偏器变成线偏振光, 经样品反射后变为椭圆偏振光, 转动检偏器, 测量光强与检偏器的方位角  $I \sim \theta$  关系式, 由傅立叶分析求得椭偏参数 ( $\tan\Psi, \cos\Delta$ ) 谱<sup>[15]</sup>. 实验中入射角为  $70^\circ$ , 起偏器偏振化方向固定在  $45^\circ$ , 以 2nm 间隔测量了波长范围在 240~600nm 的样品的椭偏参数谱 (见图 3).

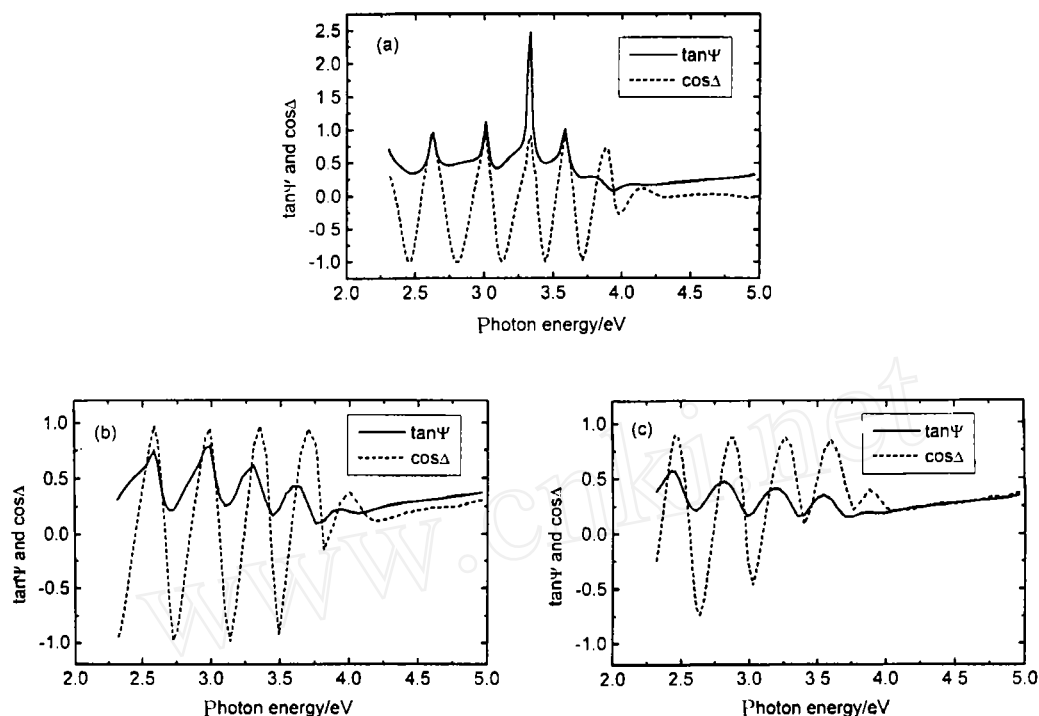


图 3 PT(a), PCT10(b) 和 PCT20(c) 薄膜的椭偏光谱

Fig. 3 Spectra of ellipsometric parameters for PT(a), PCT10(b), PCT20(c)

## 4 结果和讨论

在图 3 中, 由于光的干涉效应, PT, PCT10, PCT20 椭偏谱在低能区显著振荡, 表明在这个区间膜是“透明”的, 换句话说消光系数  $k$  近似为 0. 一般来说, 振荡频率与膜厚有关, 膜越厚, 振荡频率越高. 从三个样品的椭偏光谱可以看出: 在 2.3~4.0eV 的能量区间, PT 有 5 个振荡峰, PCT10 和 PCT20 分别有 4 个振荡峰, 由此可以判断 PT 的膜最厚.

假设一个四层结构来分析样品的膜厚和光学性质 — 空气, 膜, 膜与衬底之间的过渡层, Si(100) 衬底. 其中衬底的光学常数取自文献 [16]. 采用分段多项式拟和<sup>[17]</sup>, 通过对目标函数优化获得光学常数 (折射率  $n$  和消光系数  $k$ ) 谱和膜厚, 光学常数谱见图 4, 特征参数参见表 I. 比较表 I 中三个样品的峰间距和膜厚, PT, PCT10 和 PCT20 峰间距依次增加, 振荡频率依次减小, 膜厚也依次减小.

从图 4(a) 的  $n$  谱发现三种膜的折射率都有一个明显的峰, PT 的峰位在 4.3eV,  $n$  值从 2.53 上升至 2.68, 再逐渐下降到 1.8; PCT10 的峰位在 3.75eV,  $n$  值从 2.30 上升至 2.62 再下降到 1.87; PCT20 的峰位在 3.7eV,  $n$  值从 1.90 上升至 2.57 再下降到 2.18. 可见在 PbTiO<sub>3</sub>

中加入 Ca 后, 折射率的峰值明显向低能方向移动, 这与吸收边向低能方向移动相对应.

表 1 样品的膜厚和光学常数谱特征参数  
Table 1 Thickness results and characteristic parameters of the optical functions for three samples

Samples	PT	PCT10	PCT20
Peak distance/eV	0.378	0.408	0.427
Film thickness/nm	588	560	529
Absorption edge/eV	3.8	3.7	3.5
Max. value of $n$	2.57	2.69	2.62

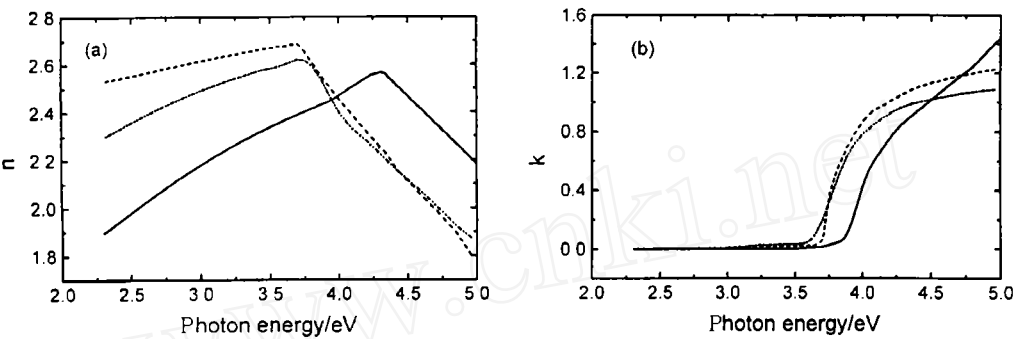


图 4 PT(—)、PCT10(---) 和 PCT20(···) 薄膜的光学常数谱  
Fig. 4 Comparision of  $n$ (a) and  $k$ (b) spectra between PT(solid lines), PCT10(dash lines), PCT20(dotted lines) thin films

在图 4 (b) 中低能部分 (2.0~3.5eV)  $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$  薄膜的吸收系数很小, 表明膜在该范围是透明的. 同时随  $x$  (Ca 含量) 的增加,  $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$  的吸收边逐渐向低能方向移动, 表明 Ca 离子取代 Pb 离子后, 禁带宽度  $E_g$  减小. 这是因为在  $\text{PbTiO}_3$  中加入 Ca 后, 经高温处理时由于 Ca 掺杂的增加, 少量焦绿石相没有完全转化为钙钛矿相, 掺杂多的样品中存在一部分焦绿石相, 使  $E_g$  随  $x$  的增加而逐渐减小. 根据 Kramers-Kronig 关系, 折射率峰和吸收边的位置相对应, 即吸收边移动, 折射率峰也向该方向移动. 在图 4 中, 吸收边和折射率峰均向低能方向移动, 符合 Kramers-Kronig 关系.

用椭偏法得到 PT 薄膜的吸收边为 3.8eV, 高于  $\text{PbTiO}_3$  陶瓷 (3.6eV)<sup>[18]</sup>. PT 薄膜的晶粒尺寸 <80nm, 晶粒的尺寸越小, 薄膜中的晶界增多, 晶界之间的电场发生耦合, 势垒增加, 使得带隙宽度增大.

5 结论

用溶胶凝胶技术制备了含 Ca 的浓度分别为 0%、10%、20% 的 PCT 薄膜. 测量了样品的椭偏光谱, 通过解谱分析获得了它们的膜厚, 折射率和消光系数谱. 发现 Ca 取代 Pb 后, 折射率峰向低能方向移动, 吸收边随 Ca 的增加向低能方向移动.

## 参考文献:

- [1] Jimenez B, et al. *Ferroelectrics*, 1988, **87**: 97-108.
- [2] Tsuzuki A, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1991, **10**: 125-128.
- [3] Yamaka E, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1988, **A6 (5)**: 2921-2928.
- [4] Calzada M L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**: 1033-1039.
- [5] Seifert A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 2409-2411.
- [6] Khoikin A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3374-3376.
- [7] Ranjian R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 3221-3223.
- [8] Calzada M L, et al. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31**: 413-421.
- [9] Mendiola J, et al. *Thin Solid films*, 1998, **315**: 195-201.
- [10] Biedrzycki K, Markowski L. *Solid State Commun.*, 1998, **107**: 391-393.
- [11] XU Y, Mackenzie J D. *Integrated Ferroelectrics*, 1992, **1**: 17-42.
- [12] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 6th edition. New York : Wiley, 1986. 292-294.
- [13] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland : Amsterdam, 1977. 186-190.
- [14] 莫 党. 固体光学. 北京: 高等教育出版社, 1996. 136-138.
- [15] 朱德瑞, 赖天树, 李秋俊等. 中山大学学报, 1997, **36 (4)**: 31-36.
- [16] Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Orlando : Academic Press, 1985. 555-568.
- [17] 李秋俊, 莫 党. 中山大学学报, 1998, **37 (6)**: 35-39.
- [18] Zametin V I. *Phys. Stat. Sol.(b)*, 1984, **124**: 625-628.

## Optical Properties of Ferroelectric Calcium-modified Lead Titanate Thin Films

LI Hui-Qiu<sup>1</sup>, TANG Xin-Gui<sup>1,2</sup>, LIU Yi<sup>1</sup>, TANG Zhen-Fang<sup>1</sup>, ZHANG Yue-Li<sup>1</sup>, MO Dang<sup>1</sup>

(1. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 2. Department of Mathematics & Physics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China; 3. Department of Physical Education, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Calcium-modified lead titanate thin films deposited on si(100) substrate were prepared by sol-gel processing. The ellipsometric spectra of the PCT ferroelectric thin films were obtained in the spectral range of 2.3~5.0eV, and their optical constants(the refractive index  $n$  and the extinction coefficient  $k$ ) were determined. It was found that the peaks of the refractive indexes of the PCT thin films shift to the low energy region, their absorption edges shift to lower energy with an increase in Ca doping, this suggests that the energy gap reduces after Ca ions occupied Pb ions sites. The reasons of these shifts were also discussed.

**Key words** ellipsometry; optical constants; ferroelectric films