

# La 掺杂浓度对 PLZT 薄膜红外光学性质的影响 \*

胡志高 石富文 黄志明 王根水 孟祥建 林 铁 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)

(2002 年 9 月 25 日收到 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了不同 La 掺杂浓度 PLZT(x/40/60) 薄膜。X 射线衍射分析表明制备的 PLZT(x/40/60) 薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜。通过红外椭圆偏振光谱仪测量了波长为 2.5—12.6 μm 范围内 PLZT 薄膜的椭偏光谱, 采用经典色散模型拟合获得 PLZT 薄膜的红外光学常数, 同时也拟合获得 PLZT 薄膜的厚度。随着 La 掺杂浓度的增大, 折射率逐渐减小, 而消光系数除 PLZT(4/40/60) 薄膜外, 呈现逐渐增大的趋势。分析表明这些差异主要与 PLZT 薄膜的结晶性, 如晶粒尺寸, 以及颗粒边界、形貌、电子能带结构有关。通过计算得到 PLZT 薄膜的吸收系数大于 PZT 薄膜的吸收系数。随着 La 掺杂浓度的增大, 静态电荷值逐渐减小。这说明在 PLZT 中, 电荷的转移是不完全的, 它属于离子-共价混合的化合物。

关键词: PLZT 薄膜, 红外光学性质, 红外椭圆偏振光谱

PACC: 3220F, 0760F, 7755, 7000

## 1. 引言

铁电薄膜具有一系列重要性质, 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如热释电传感器、铁电存储器和电光开关等<sup>[1-9]</sup>。薄膜光学器件由于在单片集成的电子系统和光电器件系统中具有潜在的优势而受到人们越来越多的关注。利用铁电薄膜材料的热释电性质可以制成各种红外探测器和红外焦平面, 并且薄膜探测器相对于体材料探测器具有更快的响应速度和更高的灵敏度, 可以直接淀积在硅集成电路上<sup>[10-12]</sup>。其中 La 掺杂的锆钛酸铅( PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 或 PZT) 在热释电传感器、铁电存储器和电光开关等方面一直受到人们的广泛关注, 因为它的许多电学和光学性质可以通过改变 La 的掺杂浓度而在很大范围内得到调整。La 的加入能够改善 PZT 的光学性质, 使得它具有更高的电光系数<sup>[12]</sup>。制备 La 掺杂的锆钛酸铅( Pb<sub>1-x/100</sub>La<sub>x/100</sub>(Zr<sub>y/100</sub>Ti<sub>1-y/100</sub>)<sub>1-x/400</sub>O<sub>3</sub> 或 PLZT(x,y)) 薄膜的方法有溶胶-凝胶法、金属有机化学气相沉积法、激光脉冲沉积法和化学溶液分解法等。溶胶-凝胶法具有工艺简单、成本低廉、能在

复杂衬底上沉积大面积薄膜和薄膜化学成分易于控制等特点, 已成为薄膜制备的主要方法之一。

对 PLZT(x,y) 的光学性质研究, Thacher 系统地研究了 PLZT 陶瓷体材料在 400—750 nm 波长范围的光学性质<sup>[13]</sup>。Zhu 等<sup>[14]</sup>、李辉道等<sup>[15, 16]</sup> 和莫党等<sup>[17]</sup> 分别测量了溶胶-凝胶法制备的 PLZT 单一组分的非晶薄膜和结晶薄膜的椭偏光谱和光透射谱, 研究了 PLZT 薄膜的可见近红外光学性质。Huang 等人研究了溶胶-凝胶法制备的 PZT 薄膜的红外光学性质<sup>[18]</sup>。但是, 据我们所知, 至今对 PLZT(x,y) 薄膜的红外光学性质还未见相应的研究和报道。考虑到 PLZT(x,y) 薄膜在光电器件和红外探测器方面的应用, 研究它的红外光学性质具有重要的实际意义。而且随着 La 掺杂浓度的不同, PLZT 薄膜的内部微观机理会发生相应的变化, 从而导致其红外光学性质也会有所改变。因此, 从红外光学性质的变化来研究 PLZT 薄膜的内部物理过程是可行的。

椭圆偏振光谱对薄膜和表面非常敏感, 是一种非破坏性且强有力的测量技术, 它能够同时确定薄膜的厚度及其光学常数的色散关系, 而无须利用 Kramers-Kronig 色散积分从其中之一去求另一个。本文通过溶胶-凝胶法制备了 PLZT(x/40/60) 薄膜, 并且利用红外椭圆偏振光谱仪对具有不同 La 掺杂浓

\* 国家重点基础研究专项基金(批准号: G001CB3095)资助的课题。

度的 PLZT( $x/40/60$ )薄膜在 2.5—12.6 $\mu\text{m}$  红外波段范围的光学性质进行了系统的研究。

## 2. 实验过程

PLZT( $x/40/60$ )薄膜通过溶胶-凝胶法制备在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上。用于制备 PLZT( $x/40/60$ )薄膜的原料为三水合醋酸铅 [Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、五水合硝酸锆 [Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O]、硝酸镧 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O] 和钛酸丁酯 [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]。La 的摩尔浓度分别为 0 (PZT)、2%、4% 和 6% 以对应不同的 La 掺杂浓度 PLZT(0/40/60)、PLZT(2/40/60)、PLZT(4/40/60) 和 PLZT(6/40/60) 薄膜。由于 La 为 +3 价而 Pb 为 +2 价, 所以 Pb 的摩尔浓度应该随着 La 的摩尔浓度不同而相应地改变。乙二醇甲醚 [CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH] 作溶剂, 乙酰丙酮 [CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>] 作化学添加剂。前驱体溶液合成的整个过程是在 100 级超净工作间内, 且是在空气氛围中进行的。最后通过蒸发或加入部分溶剂将前驱体溶液的浓度调节为 0.3M。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。PLZT( $x/40/60$ )薄膜是通过快速热退火处理得到的。每层都以转速为 4000r/min 涂布到 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 时间为 30s; 然后在 180°C 干燥 5min, 再于 400°C 热解 5min, 最后将 PLZT( $x/40/60$ )薄膜在 650°C 快速热退火 5min。这样, 把前面的过程重复 8 次, 得到所需厚度的 PLZT( $x/40/60$ )薄膜。

薄膜的结晶性和取向性通过 X 射线衍射(XRD)谱(D/Max-ra, CuK $\alpha$ , 40kV, 100mA)来表征。薄膜的红外光学性质采用同时旋转起偏器和检偏器变入射角自动红外椭圆偏振光谱仪<sup>[19]</sup>进行研究, 其中旋转比例为 1:1, 实验测量入射角为 70° 和 75°。测试波长范围为 2.5—12.6 $\mu\text{m}$ 。所有的测试均在室温下进行。

## 3. 结果与讨论

图 1 给出 PLZT( $x/40/60$ )薄膜的 XRD 谱图。它表明制备的 PLZT( $x/40/60$ )薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜。PLZT(101) 和(002)衍射峰的强度随着 La 掺杂浓度增加而增强。晶格常数为:  $a = b = 0.4048$ 、 $0.4048$ 、 $0.4048$  和  $0.4041\text{nm}$ , 通过计算可得  $c = 0.4063$ 、 $0.4057$ 、 $0.4057$  和  $0.4065\text{nm}$ , 分别对应不同的 La 掺杂浓度 0.2%、4% 和 6%。可以看出随着

La 掺杂浓度增加, 晶格常数  $a$  有轻微下降的趋势。

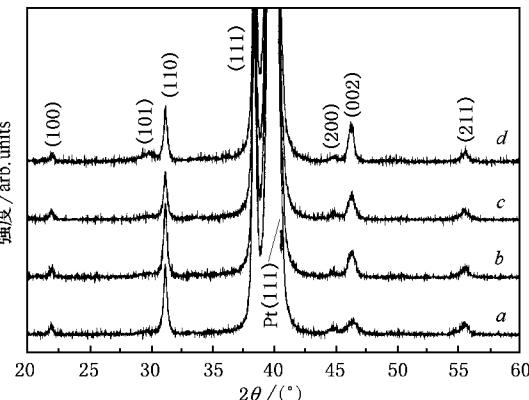


图 1 不同 La 掺杂浓度 PLZT( $x/40/60$ )薄膜样品的 XRD 谱图  
谱线 a 为 PLZT(0/40/60), 谱线 b 为 PLZT(2/40/60), 谱线 c 为 PLZT(4/40/60), 谱线 d 为 PLZT(6/40/60)

在椭圆偏振光谱测量中, 测量的是从样品表面反射的线偏振入射光的强度和相位的相对变化<sup>[20 21]</sup>。椭偏测量的两个基本参数是角度  $\Psi$  和  $\Delta$ , 它们与被测样品的结构性质和光学性质有密切的关系, 定义为

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

其中  $r_p$  和  $r_s$  分别为偏振光在与入射面水平和垂直方向上的菲涅耳反射系数,  $\Psi$  和  $\Delta$  均以角度量度 ( $0 < \Psi < \pi/2$ ,  $0 < \Delta < 2\pi$ )。一般地, 椭偏数据可以采用理想的两相模型通过赝介电函数来表示, 定义如下:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \sin^2 \phi \left\{ 1 + \left[ \frac{(1 - \rho)}{(1 + \rho)} \right]^2 \tan^2 \phi \right\}, \quad (2)$$

其中  $\phi$  为测量入射角<sup>[20]</sup>。赝介电函数是假设被测样品只包含没有任何覆盖层的单一材料(相当于体材料)。显然, 对于多层薄膜样品, 蕴介电函数给出的只是所有薄膜的介电函数的整体效应。因此, 根据所测薄膜材料的性质采用适当的介电常数色散模型来拟合椭偏参数或赝介电函数就可以得到所测样品的复介电常数。对于层状样品, 只要根据材料的性质采用适当的光学常数模型来拟合测量的椭偏参数就可以得到复介电常数:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (3)$$

由于所测试的波长范围其相应的能量大于声子能量范围, 但是小于 PLZT 薄膜的禁带宽度, 采用经典色散模型进行拟合:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{Nq^2}{M^* \epsilon_0} \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\epsilon_2 = \frac{Nq^2}{M^* \epsilon_0} \frac{\tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (4)$$

其中  $\epsilon_\infty$  为高频介电常数,  $N$  为单位体积内的原胞数,  $q$  为离子平均有效电荷,  $M^*$  为单位原胞内阴离子和阳离子的约化质量 ( $1/M^* = 1/M_+ + 1/M_-$ ),  $\tau$  为弛豫时间,  $\omega$  为红外光频率. 由于 Pt 足够厚, 以致于红外光不可能透过它, 它的光学常数取于文献 [22]. 这样我们采用三相结构 (air/PLZT/Pt) 拟合计算椭偏参数, 拟合是否最佳通过  $\sigma$  值来判断:

$$\sigma^2 = \frac{1}{2J - K} \sum_{i=1}^J \left[ \left( \frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right], \quad (5)$$

其中  $J$  为拟合时所采用的实验点的数目,  $K$  为拟合时所有的未知参数的数目. 拟合的过程就是优化  $\sigma$ , 使其最小的过程. 同时, PLZT 薄膜的光学常数  $n$  和  $k$  由以下方程决定:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1},$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}. \quad (6)$$

通过方程(4)和三相结构模型, 我们对在入射角为  $70^\circ$  和  $75^\circ$  测得的  $\Psi$  和  $\Delta$  数据同时进行拟合, 这可以增加拟合的准确性. 作为例子, 图 2(a) 和 (b) 给出在测量入射角为  $70^\circ$  时测得的椭偏参数光谱图, 拟合获得的结果通过实线表示在图中, 可以看出实验曲线与拟合曲线符合得非常好. 同时表 1 给出各模型参数的拟合值及拟合获得的厚度值. 它们与 SEM 测量的值符合得很好. 因此, 这可以表明我们拟合的结果可靠. 图 2(a) 和 (b) 给出通过方程(6)计算得到的光学常数  $n$  和  $k$ . 从图 3 可以看出, 对于不同 La 掺杂浓度的 PLZT 薄膜, 折射率都随着波长的增加而减小, 最后趋于 1, 呈现正常的色散关系. 然而, 消光系数都随着波长的增加而增加. 并且随着 La 掺杂浓度的增大, 折射率逐渐减小, 最大值从 2.30 到 2.22, 最小值基本相等为 1.30. 而消光系数除 PLZT (4/40/60) 薄膜外, 呈现逐渐增大的趋势. 考虑到绝缘体在可见红外波段的折射率随着波长的增加而减小的特点, 我们得到的折射率值与体材料的值非常接近<sup>[13]</sup>. Majumder 等人在研究 La 掺杂的钛酸铅 (PLT) 中也观察到了相似的结果, 为了解释这种现象, 他们假设薄膜间的结构变化是主要原因<sup>[12]</sup>. 薄膜的晶化质量、电子能带结构和晶格点缺陷对折射率有严重的影响. 从图 1 可以看出, 尽管随着 La 掺

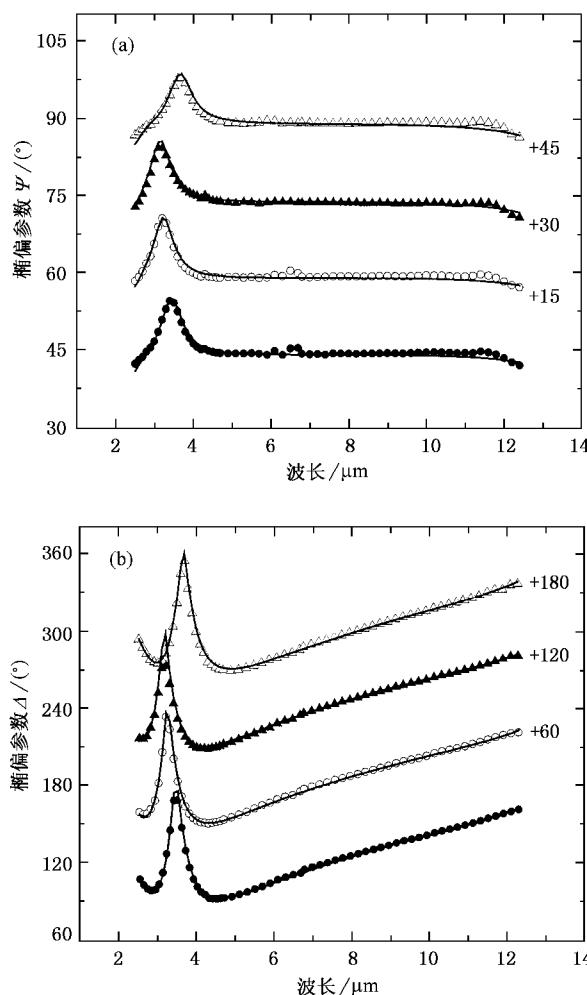


图 2 入射角为  $70^\circ$  时, 不同 La 掺杂浓度 PLZT(x/40/60) 薄膜样品的红外椭偏光谱(点线 (a)  $\Psi$  和 (b)  $\Delta$  及拟合的光谱曲线 实线)

●为 PLZT(0%), ○为 PLZT(2%), ▲为 PLZT(4%), △为 PLZT(6%)

杂浓度的不同, PLZT 薄膜的晶化质量没有明显的变化. 但是, PLZT(101)(110) 和 (002) 衍射峰的强度和半峰宽 (FWHM) 都有所不同, 另外, 由于 La 的引入会导致 PLZT 薄膜的晶粒尺寸不同, 这些因素很可能会导致 PLZT 薄膜的折射率随着 La 掺杂浓度不同而不同; 人们在 PLZT 体陶瓷材料中已经发现 La 的引入虽然会增强 PZT 的光学性能如减小光散射的能力和增加透明性, 但是也使得 PLZT 的颗粒密度增加<sup>[23]</sup>. 颗粒边界和形貌会影响入射光的偏振状态, 从而进一步影响椭偏测试参数和拟合的精确性, 显然 La 掺杂浓度的不同, PLZT 薄膜的颗粒边界和形貌也不同, 最终导致 PLZT 薄膜的折射率随着 La 掺杂浓度的不同而出现差异. 从量子理论出发, 对于 PLZT, 在其基本带隙宽度以下的光学色散性质主

要是由其各种导带的电子所引起<sup>[24]</sup>。显然,PLZT的红外光学性质主要起源于它的导带电子状态。La是作为替代Pb而引入的,这种替代会改变PLZT内部的电子能带结构,从而改变PLZT的导带状态,进一

步诱导其红外光学性质的变化。因此,我们相信PLZT薄膜的结晶性如晶粒尺寸,以及颗粒边界、形貌、电子能带结构是导致其红外光学性质变化的主要原因。

表1 不同La掺杂浓度PLZT(x/40/60)薄膜样品的拟合模型参数值

样品	PLZT(0%)	PLZT(2%)	PLZT(4%)	PLZT(6%)
$\epsilon_{\infty}$	$5.43 \pm 0.07$	$5.39 \pm 0.07$	$5.20 \pm 0.10$	$5.06 \pm 0.07$
$\sqrt{\frac{Nq^2}{M^* \epsilon_0}} / \text{cm}^{-1}$	$1556.1 \pm 15.9$	$1543.9 \pm 15.5$	$1509.0 \pm 23.3$	$1487.1 \pm 15.7$
$ q ^{a)}$	$1.844 \pm 0.024$	$1.826 \pm 0.023$	$1.791 \pm 0.023$	$1.754 \pm 0.022$
$\tau/10^{-10}\text{s}$	$0.8 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.07$	$0.6 \pm 0.06$
$t/\text{nm}$	$380.6 \pm 3.3$	$354.4 \pm 2.9$	$353.4 \pm 4.5$	$428.5 \pm 3.8$
$\sigma^{b)}$	0.81	0.80	0.85	0.77

<sup>a)</sup>表示它是根据拟合值而得到的计算值 <sup>b)</sup>表示此值越小说明拟合的效果越好。

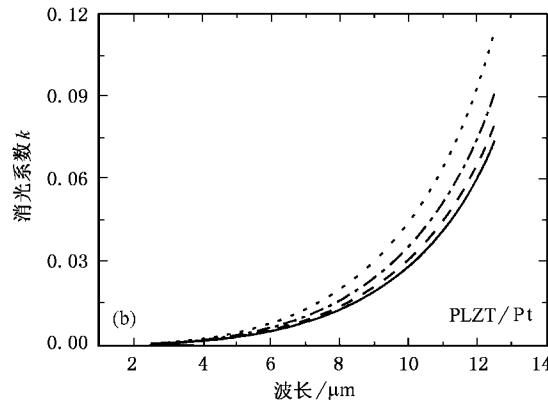
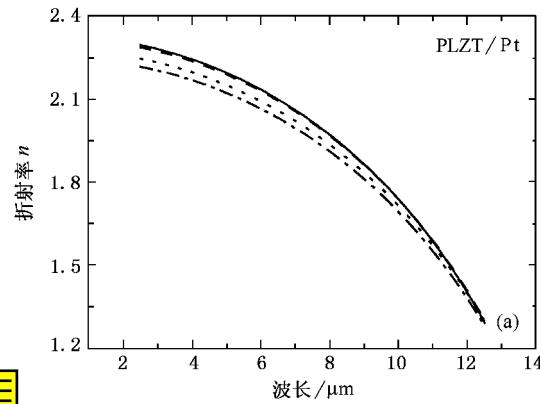


图3 计算得到的不同La掺杂浓度PLZT(x/40/60)薄膜样品的光学常数(a)折射率和(b)消光系数随波长的色散关系——为PLZT(0%),---为PLZT(2%),……为PLZT(4%),-·-为PLZT(6%)

吸收系数对于用作红外探测器的PLZT薄膜是一个非常重要的指标。吸收系数可以通过公式 $\alpha = 4\pi k/\lambda$ 求得。图4给出不同La掺杂浓度PLZT薄膜的吸收系数。从图4可以看出,吸收系数都随着波长的增加而增加。并且与消光系数相对应,随着La掺杂浓度的增大,除PLZT(4/40/60)薄膜外,吸收系数呈现逐渐增大的趋势,但是PLZT(4/40/60)薄膜的吸收系数最大。这有可能是由于4%La对PLZT是最佳掺杂浓度,从而使得它的吸收能力最强。相似的物理现象在28%La掺杂的钛酸铅(PLT)中也观察到<sup>[12]</sup>。从图4中还可以看出,PLZT薄膜的吸收系数大于PZT(即PLZT(0/40/60))薄膜的吸收系数,这说明PLZT薄膜作为红外探测器或红外焦平面的热释电材料层在一定程度上要优于PZT薄膜。

此外,还可以通过拟合值( $Nq^2/M^* \epsilon_0$ )计算得

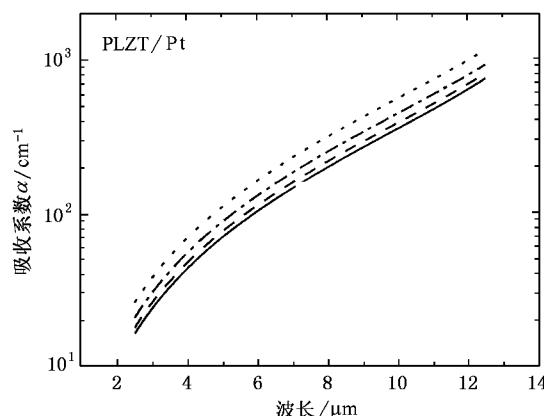


图4 计算得到的不同La掺杂浓度PLZT(x/40/60)薄膜样品的吸收系数随波长的变化关系 图注同图3

到PLZT的静态电荷值。对于ABO<sub>3</sub>型铁电材料,许

多文献报道了在 PZT, PbTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中从 B 位元素到 O 原子的电荷转移不完全<sup>[18, 25, 26]</sup>。在 PLZT 中, Pb(+2) 和 La(+3) 占据 A 位, La(+3) 是作为替代 Pb(+2) 而引入的, 而 Zr(+4) 和 Ti(+4) 占据 B 位。通过计算得到的静态电荷值 |q| 列于表 1。随着 La 掺杂浓度的增大, 静态电荷值逐渐减小。这说明在 PLZT 中, 电荷的转移不仅不完全, 而且 La(+3) 的引入还改变了这种不完全转移的程度, 它属于离子-共价混合的化合物。特别是对于 O 原子本应该为 -2 价, 而在 PLZT 中, 分别为 -1.844 ± 0.024, -1.826 ± 0.023, -1.791 ± 0.023, -1.754 ± 0.022 价, 相应于 La 掺杂浓度从 0 到 6%。如果 PLZT 是单纯的离子化合物, 则 Zr 的 4d 和 5s 上的电子以及 Ti 的 3d 和 4s 上的电子将完全转移到 O 原子上, 使 O 为 -2 价而 Zr/Ti 为 +4 价。但是, 这些电子部分局域在 Zr/Ti 上, 从而使得 Zr/Ti 和 O 的静态电荷值要小于单纯的离子化合物下的值。这很可能是由于 O 原子的 2p 态和 Zr 原子 4d 以及 Ti 原子 3d 态部分杂化所引起的<sup>[27]</sup>。因此, La 的 A 位替代能够影响上述杂化的能力, 导致 PLZT 的电子能带结构出现差异, 从而诱导其静态电荷值出现相应的变化。关于 PLZT 的内部微观物理机理还有待于进一步的研究。

## 4. 结 论

采用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了不同 La 掺杂浓度 PLZT(x/40/60) 薄膜。XRD 分析表明制备的 PLZT(x/40/60) 薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜。利用红外椭圆偏振光谱仪在入射角为 70° 和 75° 时对其进行测量, 获得两个椭偏参数 Ψ 和 Δ 的值。考虑到 PLZT 薄膜的介电性, 利用三相模型(air/PLZT/Pt), 通过经典电介质色散模型对椭偏参数进行拟合计算, 获得了 PLZT 薄膜在红外波段 2.5—12.6 μm 的光学常数和吸收系数。同时也拟合获得 PLZT 薄膜的厚度。随着 La 掺杂浓度的增大, 折射率逐渐减小, 最大值从 2.30 到 2.22, 最小值基本相等为 1.30。而消光系数除 PLZT(4/40/60) 薄膜外, 呈现逐渐增大的趋势。分析表明这些差异主要与 PLZT 薄膜的结晶性, 如晶粒尺寸, 以及颗粒边界、形貌、电子能带结构有关。随着 La 掺杂浓度的增大, 静态电荷值逐渐减小。这说明在 PLZT 中, 电荷的转移不完全, 它属于离子-共价混合的化合物。这很可能是由于 O 原子的 2p 态和 Zr 原子 4d 以及 Ti 原子 3d 态部分杂化所引起的。

- 
- [1] Scott J F and Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
  - [2] Xu Y H 1991 *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Amsterdam: North-Holland) p206
  - [3] Watton R and Manning P 1998 *Proc. SPIE* **3436** 541
  - [4] Yang P X, Deng H M and Chu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1222 (in Chinese) [杨平雄、邓红梅、褚君浩 1998 物理学报 **47** 1222]
  - [5] Wood V E et al 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 4557
  - [6] Preston K D and Haertling G H 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2831
  - [7] Liu W G, Ko J S and Zhu W G 2000 *Infrared Phys. Technol.* **41** 169
  - [8] Meng X J et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 811 (in Chinese) [孟祥建等 2000 物理学报 **49** 811]
  - [9] Cheng J G et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1006 (in Chinese) [程建功等 2000 物理学报 **49** 1006]
  - [10] Hanson C M et al 1998 *Proc. SPIE* **3379** 60
  - [11] Choi D L et al 1995 *Integrated Ferroelectrics* **6** 241
  - [12] Majumder S B, Jain M and Katiyar R S 2002 *Thin Solid Films* **402** 90
  - [13] Thacher P D 1977 *Appl. Opt.* **16** 3210
  - [14] Zhu D R et al 1998 *Thin Solid Films* **313/314** 210
  - [15] Li H Q et al 2000 *Japan. J. Appl. Phys.* **39** 1180
  - [16] Li H Q et al 2000 *J. Infrared Millim. Waves* **19** 201 (in Chinese) [李辉道等 2000 红外与毫米波学报 **19** 201]
  - [17] Mo D et al 1999 *Ferroelectrics* **229** 123
  - [18] Huang Z M et al 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3980
  - [19] Huang Z M et al 1998 *J. Infrared Millim. Waves* **17** 321 (in Chinese) [黄志明等 1998 红外与毫米波学报 **17** 321]
  - [20] Azzam R M A et al 1977 *Ellipsometry and Polarized Light* (Amsterdam: North-Holland) p181
  - [21] Snyder P G and Xiong Y M 1992 *Surf. Interface Anal.* **18** 107
  - [22] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando: Academic) p341
  - [23] Haertling G H 1987 *Ferroelectrics* **75** 25
  - [24] Cardona M 1965 *Phys. Rev. A* **140** 651
  - [25] Huang Z M et al 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 246
  - [26] Turik A V and Khasabov A G 1995 *Ferroelectrics* **164** 345
  - [27] Hudson V V et al 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1174

# Investigations of concentration effects of La on the infrared optical properties of PLZT thin films<sup>\*</sup>

Hu Zhi-Gao Shi Fu-Wen Huang Zhi-Ming Wang Gen-Shui Meng Xiang-Jian Lin Tie Chu Jun-Hao

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

(Received 25 September 2002; revised manuscript received 18 November 2002)

## Abstract

Lead lanthanum zirconate titanate(PLZT) thin films with different La concentrations( $x$ ) , whose composition is  $x/40/60$  , have been grown directly on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by a modified sol-gel method. x-ray diffraction analysis shows that the PLZT thin films are polycrystalline with a single perovskite phase. The infrared optical properties of the PLZT thin films are investigated using the infrared spectroscopic ellipsometry in the spectral range of 2.5—12.6μm. By fitting the measured ellipsometric parameters , and a classical dispersion relation for the thin films , the optical constants and thickness of the thin films have been obtained. The refractive index of the PLZT thin films decreases with increasing La concentration ; however , the extinction coefficient increases with increasing La concentration except for the PLZT(4%) thin films. It is believed that the decrease in the refractive index for the PLZT thin films with increasing La concentration is mainly due to the crystallinity and the electronic band structure of the PLZT thin films. The absorption coefficient of the PLZT thin films is larger than that of the PZT thin films. The values of the effective static charge in the PLZT thin films , which are smaller than those of the purely ionic materials for the PLZT thin films , decrease with increasing La concentration. This indicates that PLZT belongs to a mixed ionic-covalent compound.

**Keywords :** PLZT thin films , infrared optical properties , infrared spectroscopic ellipsometry

**PACC :** 3220F , 0760F , 7755 , 7000

\* Project supported by the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China( Grant No. G001CB3095 ).