

化学溶液法制备的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 薄膜的光学性能*

刘爱云[†] 孟祥建 薛建强 孙 兰 马建华 汪 琳 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)

(2005 年 11 月 23 日收到; 2005 年 12 月 8 日收到修改稿)

用化学溶液方法在宝石衬底及有 LaNiO_3 缓冲层的 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备了 92% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-8% PbTiO}_3$ (PMNT) 薄膜, X 射线衍射测试结果表明, 在有 LaNiO_3 缓冲层的 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备的 PMNT 薄膜几乎是纯钙钛矿相, 且薄膜呈现 (110) 择优取向. 通过对 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上的 PMNT 薄膜在 2.5—12.6 μm 波长范围内的红外椭圆偏振光谱测试, 并拟合得到了 PMNT 薄膜在 2.5—12.6 μm 波长范围内的光学常数 (n 和 k), 通过对宝石衬底上的 PMNT 薄膜在 200—1100 nm 波长范围内的可见-紫外透过率测试, 并拟合得到了 PMNT 薄膜在 200—1100 nm 波段的光学常数 (n 和 k) 和吸收系数 α , 进而推导出 PMNT 薄膜的禁带宽度为 4.03 eV.

关键词: PMNT 薄膜, 光学性能, 化学溶液法

PACC: 7865, 6855, 7820D

1. 引 言

钛铌镁酸铅 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (简称 PMNT) 作为一种著名的弛豫铁电材料, 兼具优异的介电性能、压电性能、电光性能、电致伸缩性能和热释电性能, 使其在微电子器件领域有着非常广泛的应用前景, 因而备受关注. 例如, 人们在对 PMNT 陶瓷与单晶进行研究时就发现, PMNT 具有非常高的介电常数和机电耦合系数, 可以用其制备一些微电子器件, 如动态随机记忆存储器等^[1-3]. 人们也采用了各种方法来制备 PMNT 薄膜, 如溶胶凝胶法^[4,5]、脉冲激光沉积法^[6,7]、化学气相沉积法^[8]、射频磁控溅射法^[9]等. 同时, PMNT 薄膜在光电子器件方面有着广泛的应用前景, 例如可以用来制备平面光波导等, 因此对 PMNT 薄膜的光学性质的研究也尤为重要. 本文的工作是采用化学溶液沉积的方法在宝石衬底及有缓冲层 LaNiO_3 的 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备 PMNT 薄膜, 对 PMNT 薄膜的结构及光学性能进行研究.

2. 实验过程

参考 Budd 等的文献 [10], 采用化学溶液沉积的方法来制备 92% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-8% PbTiO}_3$ (PMNT) 薄膜. 在配制前驱体溶液时, 分别用三水醋酸铅、乙醇镁、乙醇铌和钛酸丁酯来引入铅、镁、铌和钛, 用乙二醇甲醚做溶剂, 并加入适量的乙酰丙酮做稳定剂. 通过减压干燥除掉三水醋酸铅中的水分, 在加入乙醇铌和钛酸丁酯时应在氮气气氛下操作, 因为这些醇盐对潮湿非常敏感. 为了补偿在退火过程中铅的挥发, 在引入铅时让其过量 6%. 通过添加或者蒸馏掉适量溶剂, 调节溶液的浓度为 2 mol/L. 用旋转涂覆法在 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底及宝石衬底上制备 PMNT 薄膜, 转速为 4000 r/s, 旋转时间为 20 s. 为了减少烧绿石杂相的产生, 首先在 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上制备一层缓冲层 LaNiO_3 (LNO), 接着再制备 PMNT 薄膜. 缓冲层 LNO 也是采用化学溶液方法制备^[11], 其厚度大约为 30 nm. 在制备 PMNT 薄膜时, 每制备好一层薄膜, 都要在大气气氛下于快速退火炉中热处理, 退火温

* 国家自然科学基金(批准号: 60221502, 60223006 和 60371040)、上海市应用材料研究与发展基金(批准号: 0316)和上海市科委基金(批准号: 03DJ14002)资助的课题.

[†] E-mail: liuaiyun@mail.sitp.ac.cn

度制度为:200℃,保温 240s;380℃,保温 240s;750℃,保温 240s.可以重复这个过程直至得到想要的薄膜.最后所制备的薄膜厚度约为 300nm.

采用 X 射线衍射测试(XRD)来表征薄膜的结构和晶化情况,用红外椭圆偏振光谱仪和双光束紫外-可见光谱仪(Perkin Elmer UV-Vis spectrometer Lambda 2S)来研究 PMNT 薄膜的光学性质,包括折射率、消光系数、吸收系数和禁带宽度等.所有的测量均在室温下进行.

3. 实验结果与讨论

图 1 是在有缓冲层 LNO 的 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备的 PMNT 薄膜的 X 射线衍射测试结果 2θ 表示衍射角,纵坐标为衍射强度.由图 1 可见:薄膜中烧绿石相含量很少,PMNT 薄膜几乎是纯钙钛矿结构.另外还可以看出,PMNT 薄膜呈现(110)择优取向.通过公式 $\alpha_{110} = I_{110} / (I_{100} + I_{110} + I_{111})$ 可以计算出 PMNT 薄膜的(110)择优取向度分别为 67%,这里 I_{100} 、 I_{110} 和 I_{111} 分别是(100)、(110)和(111)衍射峰的相对强度.

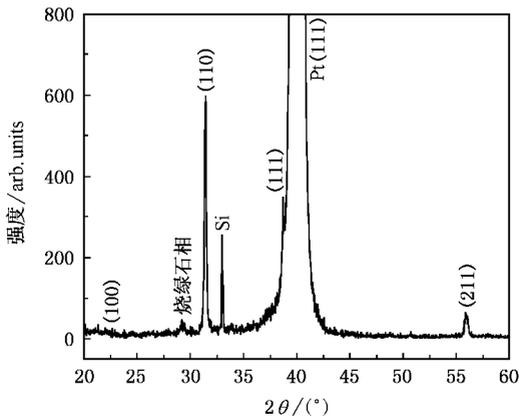


图 1 PMNT 薄膜的 XRD 测试谱

椭圆偏振光谱是研究材料光学性质非常有用的手段之一,而且对样品不具破坏性.椭圆偏振光谱测量可直接给出材料的光学常数,测量的基本公式为^[12-14]

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

其中 r_p 和 r_s 分别是偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数.通过测量反射光的偏振状态可以得到椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ ,采用适当的模型拟合椭圆偏

振参数谱可以得到复介电常数,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2)$$

折射率 n 和消光系数 k 可以通过下式计算得到^[12-14]

$$n = \frac{\sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}}{\sqrt{2}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{\sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

图 2 是在 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备的 PMNT 薄膜在 2.5—12.6 μm 波长范围内的椭圆偏振光谱,其中入射角为 75°.椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ 数据及用模型拟合所获得的 Ψ 和 Δ 数据.我们采用一个三层结构模型,即空气/薄膜/ Pt 衬底,对椭圆偏振光谱进

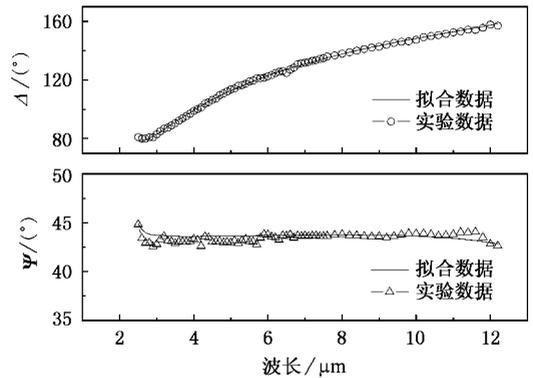


图 2 PMNT 薄膜的椭圆偏振参数光谱 入射角为 75°

行拟合,拟合结果同时示于图 2 中,可见拟合数据和实验数据很好地符合.由对 Ψ 和 Δ 数据的拟合结果,我们采用波长-波长(wavelength-wavelength)方法,拟合得到 PMNT 薄膜在 2.5—12.6 μm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k ,如图 3 所示.由图 3 可见:

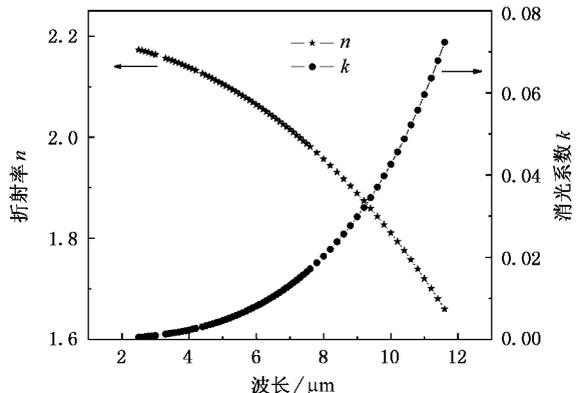


图 3 由椭圆偏振参数光谱拟合得到的 PMNT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k

折射率 n 随波长的增加而减小,消光系数 k 随波长的增加而增加.在波长较短的范围内(2.5—3.0 μm),消光系数接近零,这说明在波长较短时,PMNT 薄膜几乎是透明的.

图 4 是沉积在宝石衬底上的 PMNT 薄膜在 200—1100nm 波长范围内的紫外-可见透过率测试光谱.在波长大于 400nm 时,薄膜是透明的.由波长-波长方法拟合出在 200—1100nm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k 如图 5 所示.由折射率 n 和消光系数 k 可以算出吸收系数 α ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) 如图 6 所示.

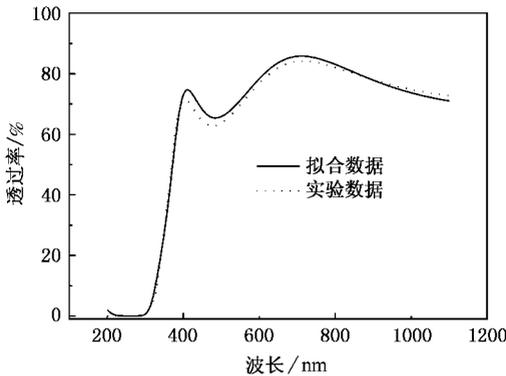


图 4 在宝石衬底上制备的 PMNT 薄膜在 200—1100nm 波长范围内的透过率

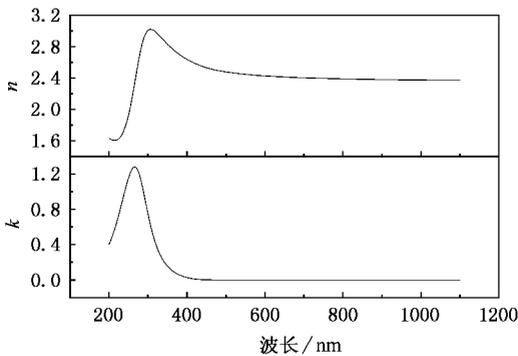


图 5 PMNT 薄膜在 200—1100nm 波长范围内的折射率 n 和消光系数 k

在吸收边附近,吸收系数和入射光子能量必满足下式中的一个^[15,16]:

$$\alpha E = C_d (E - E_g^d)^2, \quad (5)$$

$$\alpha E = C_i (E - E_g^i). \quad (6)$$

(5)式和(6)式分别对应直接跃迁和间接跃迁.其中, E 是光子能量, C_d 和 C_i 是常数, α 是吸收系数, E_g^d 和 E_g^i 分别是直接和间接光学禁带宽度.

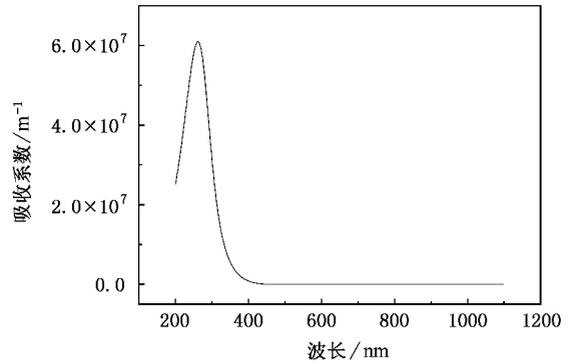


图 6 PMNT 薄膜在 200—1100nm 波长范围内的吸收系数

图 7 是 $(\alpha E)^2 - E$ 在吸收边附近的关系曲线,由图 7 可见 $(\alpha E)^2 - E$ 关系曲线在吸收边附近满足线性关系,即可以拟合成一条直线.将 $(\alpha E)^2 - E$ 的直线部分外推到 $(\alpha E)^2 = 0$,即可以确定薄膜的禁带宽度.如图 7 所示,得出 PMNT 薄膜的禁带宽度 E_g 为 4.03eV.

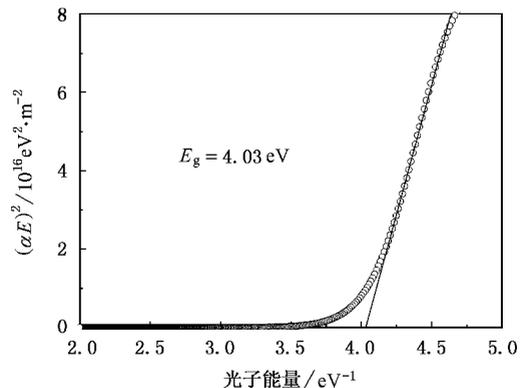


图 7 在吸收边附近 $(\alpha E)^2 - E$ 的关系曲线

4. 结 论

用化学溶液法在宝石衬底及有 LaNiO_3 缓冲层的 $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备了 PMNT 薄膜. $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上的 PMNT 薄膜几乎是纯钙钛矿相且呈(110)择优取向.通过红外椭圆偏振光谱测试并拟合得到了 PMNT 薄膜在 2.5—12.6 μm 波段的光学常数(n 和 k),通过对 PMNT 薄膜的可见-紫外透过率测试并拟合得到了 PMNT 薄膜在 200—1100nm 波段的光学常数(n 和 k)和吸收系数 α ,并推导出 PMNT 薄膜的禁带宽度为 4.03eV.

- [1] Francis L F ,Payne D A ,Ferroelectric thin films [] opened in April , 1990 ,in San Francisco of California
- [2] He P B ,Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064410
- [3] He P B ,Xie X C ,Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172411
- [4] Lu Y L ,Brad G ,Hsu C ,Jin G H ,Mark C G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3038
- [5] Yoon K H ,Lee B D ,Park J 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1968
- [6] Donnelly N J ,Gatalan G ,Morros C ,Bowman R M ,Gregg J M 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9924
- [7] Catalan G ,Corbett M H ,Bowman R M ,Gregg J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3035
- [8] Bai G R ,Streiffner S K ,Baumann P K ,Auciello O ,Ghosh K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3106
- [9] Jaydeep S ,Yadav S ,Malla B P ,Kulkarnj A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3840
- [10] Budd K D ,Dey S K ,Payne D A 1985 *British Ceramic Proc.* **36** 107
- [11] Meng X J ,Sun J L ,Ye H J ,Guo S L ,Chu J H 2001 *Appl. Surf. Sci.* **171** 68
- [12] Huang Z M ,Ji H M ,Chen M H 1999 *J. Infrared Millim. Waves* **18** 23 (in Chinese [黄志明、季华美、陈敏辉 1999 红外与毫米波学报 **18** 23]
- [13] Ma J H ,Meng X J ,Sun J L ,Hu Z G ,Chu J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3900 (in Chinese [马建华、孟祥建、孙 兰、胡志高、褚君浩 2005 物理学报 **54** 3900]
- [14] Ma J H ,Meng X J ,Sun J L ,Lin T ,Shi F W ,Chu J H 2005 *Chin. Phys.* **14** 610
- [15] Kamalasanan M N ,Chandra S ,Joshi P C *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 3547
- [16] Chang D A ,Lin P ,Tseng T Y 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4445

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 *

Liu Ai-Yun[†] Meng Xiang-Jian Xue Jian-Qiang Sun Jing-Lan Ma Jian-Hua Wang Lin Chu Jun-Hao
(National Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

(Received 23 November 2005 ; revised manuscript received 8 December 2005)

Abstract

92% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-8% PbTiO}_3$ (PMNT) thin films have been prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate with a LaNiO₃ (LNO) buffer layer and on sapphire substrate by chemical solution deposition , respectively. X-ray diffraction analysis shows that the PMNT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate are almost pure perovskite phase with (110)-preferential orientation. The optical constants (n , k) of the PMNT thin films in the wavelength range of 2.5—12.6 μm were obtained by infrared spectroscopic ellipsometry measurement. By fitting the optical transmission spectra of the PMNT thin films on sapphire substrate in the wavelength range of 200—1100nm , the optical constant (n and k) and absorption coefficient (α) were obtained. And that the bandgap energy of the PMNT thin films on sapphire substrate was found to be about 4.03eV.

Keywords : PMNT thin films , Optical properties , Chemical solution deposition method

PACC : 7865 , 6855 , 7820D

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60221502 , 60223006 and 60371040) and the Research and Development Foundation for Applied Materials of Shanghai , China (Grant No. 0316) and the Foundation for Shanghai Committee of Science and Technology , China (Grant No. 03DJ14002).

[†] E-mail : liuaiyun@mail. sitp. ac. cn