

文章编号: 0253-2239(2001)03-0309-04

对蓝宝石衬底上射频溅射的 PbTiO_3 薄膜的 光学特性研究

赵 强 范正修 冯士猛 汤兆胜

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 使用射频溅射和组合靶在蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)基底上制备出了结构较好的 PbTiO_3 薄膜, 提出了一种利用透射光谱来简单有效地分析弱吸收薄膜的光学特性及与光学相关的其它物理特性的方法。得出了该薄膜在 400 nm~2400 nm 区域内的折射率、消光系数等参量与波长的变化关系和与之相符合的柯西(Cauchy)色散公式, 并通过外推的方法估算出了薄膜的光学能量带隙为 3.65 eV。

关键词: PbTiO_3 薄膜; 弱吸收; 光学特性

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

铁电薄膜具有优良的铁电、压电、热释电、电光、声光以及非线性光学特性, 目前已经被广泛应用于光波导器件、热释电红外探测器以及其它各种传感器件中。 PbTiO_3 薄膜由于具有较高的居里温度(块体为 490 °C, 薄膜为 450 °C~480 °C)而具有较宽的使用温度范围, 得到了广泛的研究和应用。为了制备这类薄膜, 射频溅射装置是一种比较有效的手段之一。采用组合靶可以降低由压制靶时所带来的杂质, 并且可以方便地改变薄膜的组分, 本文采用了这种方式。

Swanepoel 等^[1]对用薄膜的透射光谱来分析薄膜的厚度和光学参数进行了较为详细的讨论, 但结果表明仅适用于透明和微弱吸收区域, 对吸收稍大一些的波区并不能给出满意的结果。为了对实验所得的样品给出有效的分析, 本文提出了一种简洁有效的分析手段, 完成了对样品的分析工作, 并取得了满意的结果。

2 实 验

在用射频溅射制备 PbTiO_3 薄膜时, 在基板温度为 535 °C 的情况下制备出的薄膜中几乎是纯的钙钛矿结构的 PbTiO_3 相^[2], 所以在本实验中采用 535 °C 的基板温度。主要制备条件由表 1 给出。实验中采

用磁控射频溅射系统(RF-MSP, 13.6 MHz)。在真空度为 10^{-2} Pa 时开始对基板缓慢加热到预定温度, 待溅射室中真空度达到 10^{-4} Pa 后, 充入溅射气体($P_{\text{Ar}}: P_{\text{O}_2} = 1: 1$)并调节到预定气压(2.0 Pa)开始预溅射, 经过 30 min 后, 打开挡板在基板上沉积。在溅射过程中严格控制溅射条件, 保证了薄膜的均匀生长。基板温度由热电偶直接接触于基板表面用来测量, 薄膜结构采用日本理学 X 射线衍射谱仪(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线, $\lambda = 0.15405$ nm), 组分用俄歇电子谱(AES)和卢瑟福背散射(RBS)测量。

在直径为 70 mm 的 Ti 靶上沿径向按溅射刻蚀分布将 Pb 片压制在上面, 再切除制成组合靶, 这样可提高 Pb 片与靶之间的导热性能, 并通过改变 Pb 片所占的面积来调整薄膜中的组分使之达到要求。

Table 1 Sputtering conditions

sputtering system: RF-magnetic sputtering system (13.6 MHz)
target: $\phi 70$ mm Ti disk, Pb chips (purity: 99.9%)
sputtering pressure: 2.0 Pa ($P_{\text{O}_2}: P_{\text{Ar}} = 1: 1$)
sputtering power: 100 W
substrate temperature: 535 °C
pre-sputter time: 30 min
sputter time: 220 min
cooling rate: 3 °C/min

3 结果与分析

3.1 实验结果

实验结果表明, 薄膜中 Ti、Pb 组分的摩尔比为 1

: 1. 图 1 给出了在基板温度为 535 ℃ 时制备出的薄膜的 X 射线衍射谱。从图中可以看出, 薄膜中几乎只有钙钛矿结构的 PbTiO₃ 相, 而且有较强的 (330) 和 (101) 取向。

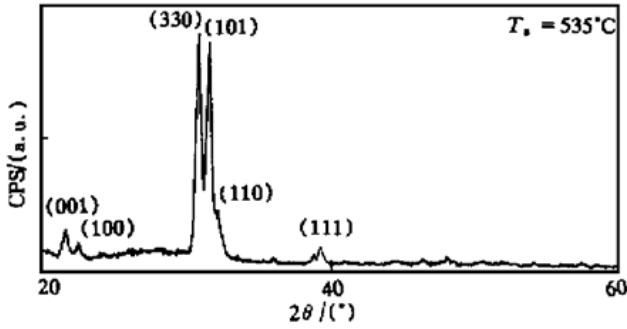


Fig. 1 The XRD spectrum of the PbTiO₃ film deposited at substrate temperature of 535 ℃

图 2 给出的是样品从 0.3 μm~ 3.0 μm 的透射谱。由于蓝宝石 (α-Al₂O₃) 在所采用的光谱范围内吸收为 0, 从图中可以得出, 在波长小于 315 nm 的区域, 薄膜是全吸收的; 从 315 nm 到 900 nm 左右是从强吸收到完全透明的过渡区域。并且可以明显地看出薄膜具有减透作用, 由此可粗略地说明薄膜的折射率大于基板的折射率。

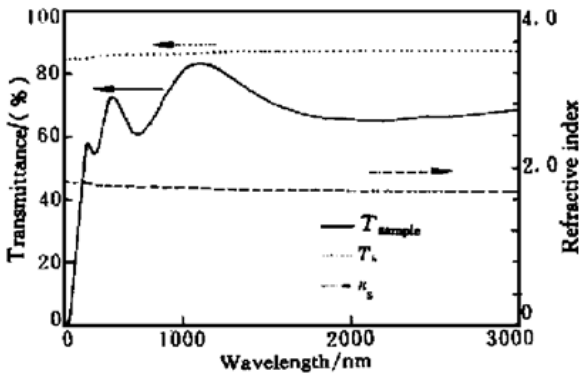


Fig. 2 Spectra of sample and substrate

3.2 对含弱吸收光谱的分析的理论基础

如图 3 所示, 当垂直入射时, 对于吸收可以忽略的基板, 其透射率满足:

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2}, \quad (1)$$

由基板的反射率 R 与基板折射率 n_s 的关系

$$R = [(n_s - 1)/(n_s + 1)]^2,$$

得出:

$$T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1},$$

即

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left[\frac{1}{T_s^2} - 1 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

基于 (3) 式, 只要得出基板的透射光谱, 就可以得出基板的色散曲线。

知道了基底的光学常数, 薄膜的透射率满足^[3]:

$$T_f = \frac{(n_f^2 + k_f^2) n_s}{[(1 + n_f)^2 + k_f^2][(n_f + n_s)^2 + k_f^2]} \times \frac{16\alpha}{1 - r_1 r_2 \cdot 2\cos(4\pi n_f d/\lambda) + r_1^2 r_2^2 \alpha^2}, \quad (3)$$

式中

$$\alpha = \exp(4\pi k_f d/\lambda), \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{(1 - n_f) - ik_f}{(1 + n_f) - ik_f}, \\ r_2 &= \frac{(n_f - n_s) - ik_f}{(n_f + n_s) - ik_f} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中 n_f, k_f 分别为薄膜的折射率和消光系数, n_s 为基底的折射率, α 为吸收系数, d 为薄膜的几何厚度, λ 为真空中的光波长。

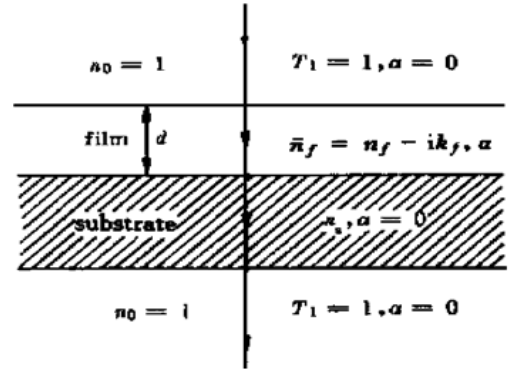


Fig. 3 The structure for calculation

对于吸收不太大的单层膜, 消光系数对薄膜相位厚度的影响可以忽略, 并且当 $k_f \ll n_f$ 时, 有

$$r_1 \approx \frac{1 - n_f}{1 + n_f}, \quad r_2 \approx \frac{n_f - n_s}{n_f + n_s}.$$

若 $\delta = \frac{4\pi n_f d}{\lambda}$ 为 π 的整数倍, 即对于折射率高的薄膜材料, 当 $n_f d$ 为 $\lambda/4$ 的偶数倍时, 则透射率呈极大; 当 $n_f d$ 为 $\lambda/4$ 的奇数倍时, 透射率呈极小。选择薄膜的厚度, 使其一级透射极小值出现在薄膜的透明波区, 这时 $k_f \approx 0, \alpha \approx 1$ 。再由

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{T_1 T_f}{1 - R_1 R_f}, \\ R_1 &= \left[\frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right]^2, \\ R_f &= \left[\frac{n_f^2 - n_s^2}{n_f^2 + n_s^2} \right]^2, \\ T_1 &= 1 - R_1, \\ T_f &= 1 - R_f, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

可以计算出薄膜在一级透射极小处的折射率, 设其为 n_{fl} 。

由 $4n_{\text{fl}}d = \lambda_1$, 得出 $d = \lambda_1/4n_{\text{fl}}$, 从而比较准确地得到了薄膜的几何厚度。设薄膜的 m 级透射峰值波长分别为 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$, 则 $4mn_{\text{fl}}d = \lambda_m$, $n_{\text{fl}} = \lambda_m/4md$ 。由此可得各个极值处的折射率 n_{fl} , 然后代入(1)式可以求出各个极值对应的波长处的 k_{fl} 。由这些结果可以得出薄膜折射率和消光系数的色散方程。当薄膜的消光系数对相位的影响不能忽略时, 由上述方法求得的 $n_{\text{fl}}, k_{\text{fl}}$ 可以作为初始解, 然后根据实验所得透射谱中的峰值进行逐次逼近运算, 可以快速有效地得出薄膜的 $n_{\text{fl}}, k_{\text{fl}}$ 值。在此基础之上, 可以对所得数值进行拟合, 可以得出薄膜与光学有关的多种物理特性参数。

3.3 对样品光谱的分析与所得的光学特性

只有基板时的透射光谱如图 2 中的 T_s 所示, 根据(3)式求出的折射率由图 2 中的 n_s 给出, 样品的透射谱由图 2 中的 T_{sample} 给出。根据所述理论分析方法, 经过逐次逼近计算出薄膜的光学常数并且拟合给出的薄膜的折射率与光谱波长的(色散)关系如图 4 所示, 而且完全符合柯西色散方程,

$$n = 2.517 + \frac{0.048}{\lambda^2} + \frac{0.008}{\lambda^4} \quad (7)$$

在(7)式中, λ 的单位是 μm 。所得的消光系数与波长的关系如图 5 所示, 所得结果完全符合表达式

$$k = \frac{0.003}{\lambda^2} + \frac{0.001}{\lambda^4} \quad (8)$$

式中 λ 的单位也是 μm 。

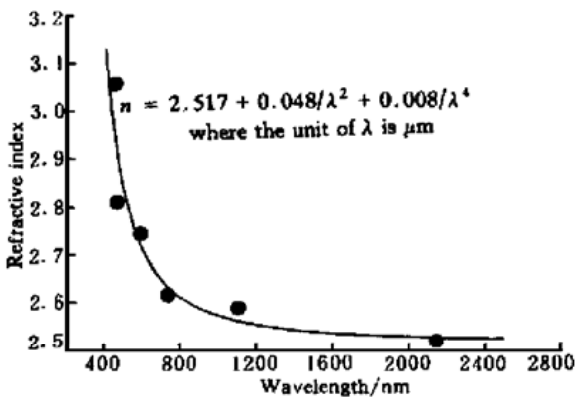


Fig. 4 The dependence of refractive index on the wavelength

由吸收系数 $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, 光子能量 $E_0 = h\nu = hc/\lambda$ (其中 c 为真空中的光速), 可得出薄膜的吸收系数的拟合方程为

$$\alpha = \frac{0.0377E_0^3}{(hc)^3} + \frac{0.0126E_0^5}{(hc)^5} \quad (9)$$

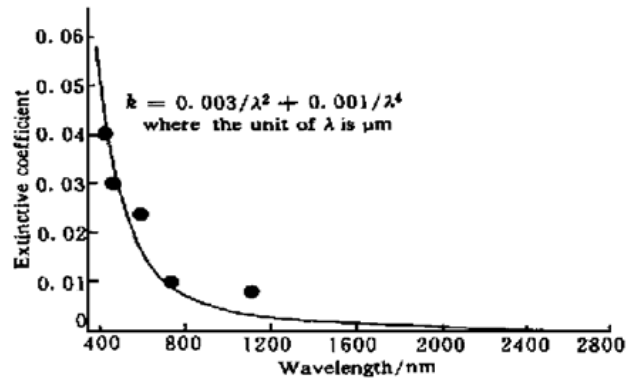


Fig. 5 The dependence of extinctive coefficient on the wavelength

如图 6 所示。吸收系数的陡峭上升, 反映出薄膜的本征吸收为电子的直接跃迁过程, 可说明属于直接带隙半导体。Tauc 等^[4]提出了如下公式:

$$\alpha(\nu) h\nu = B(h\nu - E_{\text{opt}})^{1/2} \quad (10)$$

式中 E_{opt} 为薄膜的光学带隙, B 是一个与材料性质有关的常数, $h\nu$ 为光子的能量。使用如图 7 所示的外推方法, 得出薄膜的带隙约为 3.65 eV, 对应的波长为 340 nm, 与样品透射谱中所得的截止波长 315 nm 比较一致。

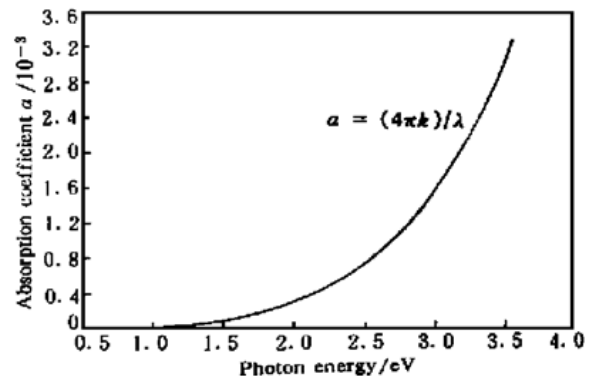


Fig. 6 The dependence of absorption on the wavelength

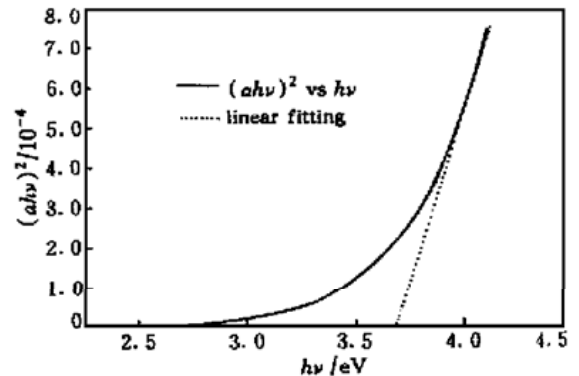


Fig. 7 The band-gap energy is deduced from the extrapolation of the straight line

结论 使用射频溅射装置和组合靶在蓝宝石基板上成功地制备出了成膜较好的 PbTiO₃ 薄膜。利用分析光谱透射极值的方法, 得出薄膜的光学常数的初

始值, 然后采用逐次逼近的方法得出了薄膜的光学特征量, 进而得出了与之相关的物理参数, 为分析带有弱吸收的薄膜的光学特性提供了一种切实有效的方法。通过对制备的薄膜的分析, 得出了该薄膜的折射率、消光系数与波长的关系, 用外推的方法计算出了薄膜的带隙宽度为 3.65 eV。

参 考 文 献

[1] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical

constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1983, **16**(12): 1214~ 1222

[2] 赵 强, 汤兆胜, 范正修. 内部应力与组分不均匀对 PbTiO_3 薄膜电学特性的影响. *压电与声光*, 2000, **22**(4): 249~ 253

[3] Macleod H A. Multiple determination of the optical constants of thin film coating materials. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(20): 3571 ~ 3596

[4] Tauc J C. *Optical Properties of Solids*. Amsterdam: North-Holland, 1972. 372

Study on the Optical Properties of PbTiO_3 Film Deposited on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with RF-Sputtering System

Zhao Qiang Fan Zhengxiu Feng Shimeng Tang Zhaosheng

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

(Received 2 December 1999; revised 3 January 2000)

Abstract: PbTiO_3 thin film with perovskite-type microstructure was synthesized directly on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate using a RF-magnetron sputtering system with a composite target. An effective method was developed to get the optical properties from the transmittance spectrum of the sample, and the dependences of refractive index and extinctive coefficient on wavelength were calculated with this method. The band-gap energy of the film was found to be 3.65 eV from the linear fitting of the absorption coefficient to the Tauc plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

Key words: PbTiO_3 thin film; weak absorption; optical properties