

文章编号: 1000-324X(2006)02-0459-07

薄膜厚度对透明 PLT 厚膜的介电及光学性质的影响

郑分刚^{1,2}, 陈建平¹, 李新碗¹

(1. 上海交通大学“区域光纤通信网与新型光通信系统”国家重点实验室, 上海 200030; 2. 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

摘要: 用溶胶-凝胶法在镀有氧化铟锡透明导电电极的玻璃基片上沉积钛酸镧铅薄膜, 在相对较低温度 580°C 退火, 得到了纯钙钛矿结构的透明 PLT 薄膜, 薄膜厚度从 580~1830nm. 随着薄膜厚度的增加, PLT 薄膜的晶粒变大、介电常数增大, 而矫顽场减小. 所有样品的透射率都在 70% 以上, 最大达到 90% 左右. 当薄膜厚度增加后, 透射率降低, 并且截止波长向长波方向移动. 在 633nm 处, 1830nm 厚的 PLT(掺镧 8%) 薄膜的折射率 n 和消光系数分别为 2.39 和 0.009.

关键词: PLT 厚膜; 介电性质; 光学性质; 溶胶-凝胶法

中图分类号: 0484 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 铁电薄膜由于其在集成电子及光电器件方面的应用而引起人们的兴趣, 得到了广泛的研究, 在动态随机存储器 (DRAM)、热释电探测器、电光调制器和微波器件等方面得到了广泛的应用^[1~4]. 早在上世纪 80 年代, 就出现了透明铁电薄膜在光波导方面的研究报道^[5,6], 但是, 由于薄膜制备及刻蚀工艺的原因, 导致波导表面的粗糙度较大, 波导的传播损耗难以降低到实用的程度. 2000 年, G. H. Jin^[7] 等人采用刻蚀 ITO 的办法形成倒脊型波导, 大大降低了波导传播损耗; 2004 年, P. S. Tang^[8] 等人采用条载波导的办法使得透明铁电薄膜光波导传播损耗降低到了 1.1dB/cm, 人们再一次看到透明铁电薄膜光波导的实用化成为可能.

钛酸镧铅 (PLT) 薄膜是被广泛研究和应用的铁电薄膜之一^[9~11], 在已有的报道中, 人们关注不同掺杂量以及不同的制备工艺对薄膜性能的影响, 并且薄膜的厚度一般都在 1 μ m 以下. 然而, 在光电应用领域, 实用的铁电薄膜的厚度一般在 1 μ m 以上^[7,12]. 目前, 关于 PLT 铁电厚膜 (1 μ m 以上) 的研究报道并不多见. 另外, 为了表征铁电薄膜的介电、铁电以及热释电性质, 被广泛使用的基片是 Pt/Ti/SiO₂/Si, 而在光电应用领域, 由于金属电极的吸收损耗大, 往往在金属电极与薄膜之间加上一层过渡层, 如果要利用 PLT 薄膜的透射性质, 由于金属电极的不透明性而不被采用, 因此, 透明电极是必要的. 氧化铟锡 (ITO) 由于其经济、方便制备而被广泛采用. 然而, 一个不能回避的问题是, 在 600°C 高温下 ITO 薄

收稿日期: 2005-03-22, 收到修改稿日期: 2005-06-14

基金项目: 国家自然科学基金 (ID:90204006,60377013,10204016); 国家 863 计划 (ID:2002AA122022)

作者简介: 郑分刚 (1974-), 男, 博士研究生, 讲师. Email: zh200100@sohu.com

膜容易被破坏. 在本文中, 我们尝试利用溶胶-凝胶法、在低于 600°C 的退火温度下制备 PLT 铁电薄膜, 基底是镀有 ITO 薄膜的玻璃基片, 并且研究了薄膜厚度对 PLT 薄膜的介电及光学性质的影响.

2 实验

2.1 PLT 薄膜的制备

首先将钛酸丁酯溶解在无水乙酸中并搅拌 5min, 然后, 醋酸铅和醋酸镧 (掺镧 8mol%) 按一定的计量比混合溶解, 溶剂是乙酸, 将混合溶液加热到 110°C , 去掉醋酸铅和醋酸镧所带的结晶水. 当混合溶液的温度降低到 90°C 时, 缓慢加入钛酸丁酯溶液, 并搅拌 60min, 形成清澈透明的溶胶. 为了便于甩胶, 还必须加入适量乙酸溶剂, 调节溶胶的浓度至 0.4mL^{-1} . 镀有 ITO 薄膜的玻璃片经超声清洗后作为基底, PLT 溶胶均匀地涂在玻璃基底上, 匀胶速度为 4000r/min, 时间为 20s. 每次匀胶后, 玻璃基片首先在 120°C 的温度下烘烤 5min, 然后放在 400°C 温度下保温 30min, 以去掉薄膜中的有机溶剂, 形成 PLT 非晶薄膜. 如此重复 5 次, 然后将 PLT 非晶薄膜放在大气环境中 580°C 管式炉中退火 60min, 升降温速率都控制在 $3\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右. 用这样的方法, 得到了四个样品: 样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4. 由于四个样品的甩胶次数都是 5 次, 所以 4 个样品的厚度是相同的. 为了对比不同厚度的 PLT 薄膜的性质, 用上述同样的甩胶方法在样品 2、样品 3 和样品 4 上再次甩胶 5 次, 然后 4 个样品同时在 580°C 下保温 60min, 这时, 样品 2、样品 3 和样品 4 的厚度大约是样品 1 的两倍. 用相同的方法增加样品 3(共用胶 15 层) 和样品 4(共用胶 20 层) 的厚度. 最后, 样品 1(580nm)、样品 2(1012nm)、样品 3(1395nm)、样品 4(1830nm) 这 4 个样品退火次数都是 4 次, 总的退火时间为 240min.

2.2 PLT 薄膜的性能测试

用 XRD 分析薄膜的结构, Hitachi S-5750 扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌, JASCO V-570 UV/VIS/NIR 光谱分析仪记录薄膜的透射谱, V-VASE 椭圆偏振仪 (with AutoRetarder, 美国 J.A.Woollam 公司) 测量薄膜的折射率和消光系数, ET350 表面形貌仪测量薄膜的厚度. 为了测量薄膜的介电性质, 采用磁控溅射的方法在薄膜的上表面沉积金属 Pt, 作为上电极, 直径 0.4mm. HP4294 阻抗分析仪测量薄膜的介电常数与介电损耗.

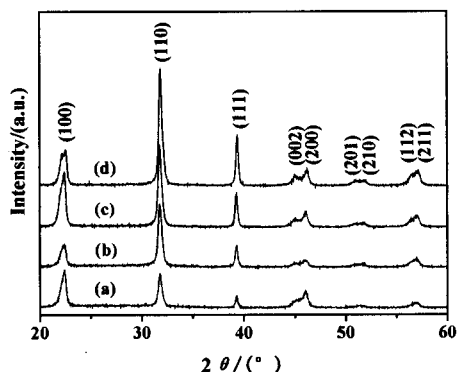


图 1 不同厚度 PLT 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of PLT films with different thicknesses

(a) 580nm; (b) 1012nm; (c) 1395nm; (d) 1830nm

结构. (200)/(002) 和 (201)/(210) 双峰说明 PLT 薄膜在室温下处于四方相. 随着薄膜厚度

3 实验结果和讨论

3.1 PLT 薄膜的结构及表面形貌

图 1 是以 ITO 为底电极的不同厚度的 PLT(掺镧量为 8mol%) 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 在 580°C 的相对低温下, 所有样品均结晶良好, 形成单一的钙钛矿结构. (200)/(002) 和 (201)/(210) 双峰说明 PLT 薄膜在室温下处于四方相. 随着薄膜厚度

的增加, 样品的 (110)、(111) 峰的相对强度增大, 说明薄膜厚度的增加有利于改善薄膜的结晶. 图 2 是不同厚度 PLT 薄膜的 SEM 照片. 所有样品都是致密、光滑的, 没有裂纹和空洞. 当薄膜的厚度从 580nm(样品 1) 增加到 1830nm(样品 4) 时, 晶粒的平均直径从 50nm 增加到 150nm 左右. 众所周知, 在薄膜的沉积过程中“籽晶”层的存在, 有利于薄膜的结晶. 在我们的工作中, 随着 PLT 薄膜厚度的增加, 薄膜的晶粒直径增大, 我们认为, 这主要是由于首先沉积的薄膜层起到“籽晶”层的作用. 所有样品的退火次数都是 4 次, 总退火时间都是 240min. 当第一次在 580°C 的温度下退火时, 所有样品都能形成一些小的晶粒. 第二次退火时, 由于退火时间的延长, 样品 1 的晶粒将慢慢长大, 而样品 2, 除了退火时间的延长外, 第一次退火生成的晶粒将起到“籽晶”层的作用, 这有利于样品 2 的结晶. 样品 3 和样品 4 依此类推. 实验结果表明, 采取延长退火时间和提供“籽晶”层的办法可以在 580°C 的较低温度下获得 PLT 多晶薄膜.

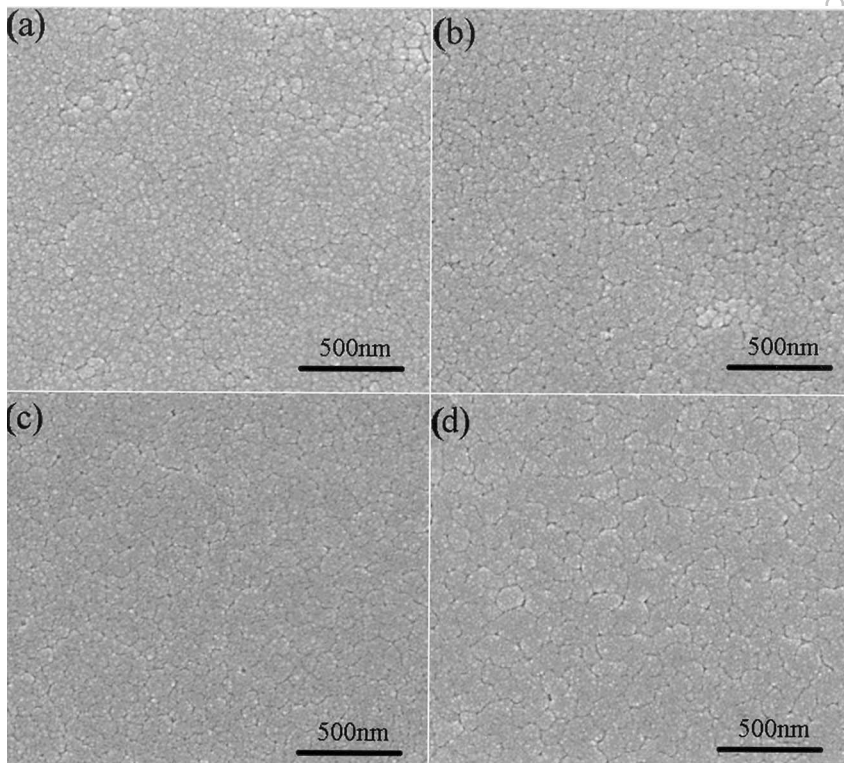


图 2 不同厚度 PLT 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of PLT films with different thicknesses

(a) 580nm; (b) 1012nm; (c) 1395nm; (d) 1830nm

3.2 PLT 薄膜的介电性质

在室温下, 我们测量了 PLT 薄膜的介电常数及介电损耗随频率的关系, 频率范围是 100Hz 到 1MHz, 图 3 给出了实验结果. 随着频率的增大, 所有样品的介电常数都略有下降, 主要是由于频率增大后, 电畴以及畴壁跟不上外加电场的变化, 电畴对介电常数的贡献变小^[13]. 从图 3 还可以看出, 随着薄膜厚度的增加, 介电常数也增大. 这个结果与 K. R. Udayakumar^[14] 和 B. Chen^[15] 的报道是类似的, 他们把这个现象归结为薄膜与基片之间的一层很薄的低介电常数层的作用. 由于这一层的厚度很薄, 随着薄膜厚度的增加, 它对介电

常数的影响越来越小. 在我们的工作中, 当薄膜厚度增加时, 薄膜的结晶程度得到改善, 晶粒直径变大, 介电性能得到提高. 所有样品的介电损耗都在 0.05(1kHz) 左右, 这个结果要稍高于沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片的 PLT 薄膜^[16].

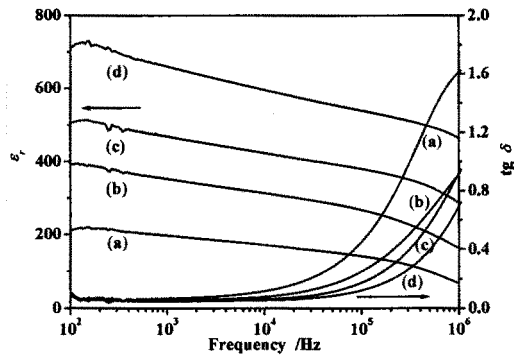


图3 不同厚度 PLT 薄膜的介电常数与介电损耗
Fig. 3 Frequency dependence of dielectric constant and loss of the PLT films with different thicknesses
(a) 580nm; (b) 1012nm; (c) 1395nm; (d) 1830nm

膜的矫顽场随着薄膜厚度的增加而减小. 所有样品的介电参数列于表 1 中.

图 4 给出了 PLT 薄膜的介电常数随外加电场的变化. 当外加电场从零开始增大后, 薄膜的介电常数增加. 当外加电场达到矫顽场时, 介电常数达到最大值. 从图中可以看出, 当薄膜厚度从 580nm 增加到 1830nm 后, PLT 薄膜的矫顽场从 70kV/cm 减小到 45kV/cm. 在 K. R. Udayakumar^[14] 关于 PZT 薄膜的研究中也报道了类似的结果. 一般认为, 薄膜与基底之间的低介电常数薄层中, 往往会存在一些空间电荷, 由于这些空间电荷的存在, 外加电场首先要克服这些空间电荷的影响后, 才能使电畴反转. 当薄膜的厚度增加后, 这一低介电常数层的影响会变得越来越小, 所以, PLT 薄

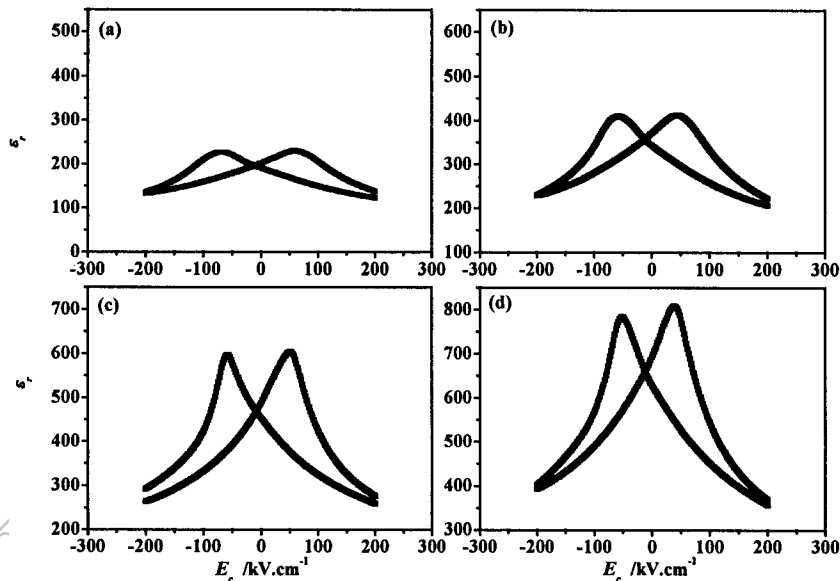


图 4 室温下不同厚度 PLT 薄膜的 C-V 曲线

Fig. 4 Dielectric constant as a function of dc bias for the PLT films with different thicknesses

(a) 580nm; (b) 1012nm; (c) 1395nm; (d) 1830nm

表 1 PLT 薄膜的介电参数

Sample name	Thickness/nm	Dielectric constant(1kHz)	Dielectric loss(1kHz)	Coercive field/kV·cm ⁻¹
1	580	218	0.058	70
2	1012	370	0.053	58
3	1395	498	0.049	55
4	1830	650	0.045	45

3.3 PLT 薄膜的光学性质

图 5 给出了样品 1 到样品 4 的透射谱. 波长范围为 200~2500nm. 当波长达到 320nm 时, 所有样品的透射率大大增大. 在通信波段, 所有样品的透射率都在 70% 以上, 最大达到了 90%. 透射率的起伏是由于光波在薄膜的两个界面干涉的结果. 当薄膜的厚度增加后, 透射率下降, 而截止波长向长波长的方向移动, 这表明薄膜厚度影响了材料能带带隙. Zhou^[17] 在研究以熔石英为基底的 PLT 薄膜的带隙与晶粒大小的关系时, 报道了类似的结果. Gu^[18] 在研究 Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜中也观察到类似的现象. 他们认为薄膜的晶粒变大会使带隙变小. 这也可以用来解释我们的结果, 在我们的样品中, 从图 2 可以明显地看到, 随着薄膜厚度的增加, 晶粒明显变大.

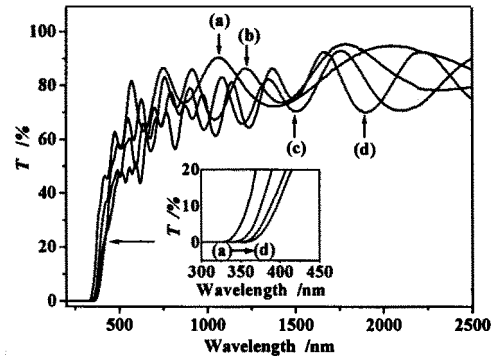


图 5 不同厚度 PLT 薄膜的透射谱

Fig. 5 Transmittance spectra of the PLT films with different thicknesses

(a) 580nm; (b) 1012nm; (c) 1395nm; (d) 1830nm

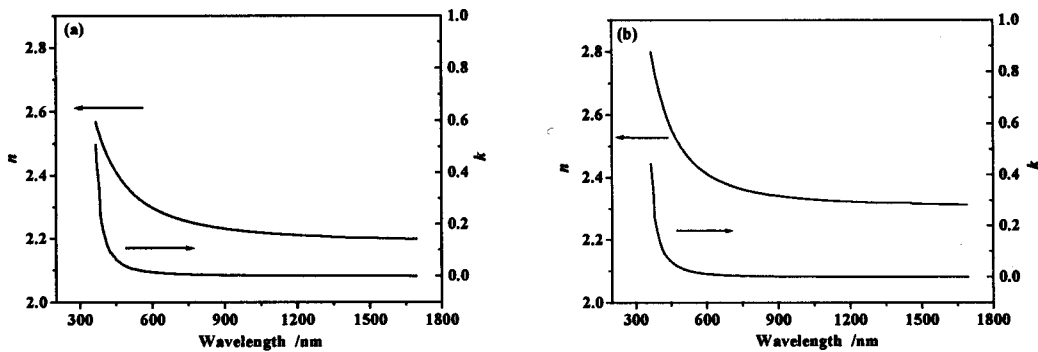
图 6 (a) 580nm 和 (b) 1830nm 厚的 PLT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 与波长的关系

Fig. 6 Dependence of refractive index n and extinction coefficient k on the wavelength for the PLT films with (a) 580nm and (b) 1830nm thickness

当一束线偏振或椭圆偏振的非正入射光, 经由薄膜表面反射后, 其电矢量振幅和偏振状态 (相位) 都会改变. 椭圆偏振光谱测量得到的两个参数 ψ 和 Δ 是光波长和入射角的函数,

$\tan \psi$ 给出了平行于入射面的矢量反射波与垂直于入射面的矢量反射波的相对振幅衰减, Δ 给出了反射引起的两个电矢量间的相位移之差. 用 V-VASE 椭圆偏振仪记录不同波长下的 ψ 和 Δ , 就可以得到相应波段被测样品的光学常数谱, 采用三相结构模型 (空气 /PLT/ 衬底) 对实验数据进行拟合, 就可以得到 PLT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k . 图 6 给出了样品 1 和样品 4 的折射率 n 和消光系数 k 随波长变化的关系曲线. 比较图 6(a) 和 (b), 当样品的厚度从 580nm 增加到 1830nm 时, 在 633nm 处, PLT 薄膜的折射率 n 则从 2.28 增加到 2.39. PLT 单晶折射率为 2.44(633nm)^[19]. 影响折射率 n 大小的因素很多, 包括材料的结晶程度、致密程度、电子结构和缺陷等^[17]. 从图 2 和 3 可以看出, 当 PLT 薄膜的厚度增加, 薄膜的结晶程度得到明显改善, 这必定会影响 PLT 薄膜的折射率 n . 在 633nm 处, 1830nm 厚的 PLT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 分别为 2.39 和 0.009. 这一结果与 S. Chopra^[20] 等人的结果是类似的.

4 结论

利用溶胶-凝胶法, 以镀有 ITO 薄膜的玻璃基片为基底, 在相对较低的退火温度 (580°C) 下, 制备了透明的 PLT 薄膜. 研究了不同厚度的 PLT 薄膜的微观结构、介电性质与光学性质. 当薄膜厚度从 580nm 增加到 1830nm, 晶粒变大, 薄膜的介电常数从 218 增加到 650, 矫顽场则从 70kV/cm 减小为 45kV/cm. 随着薄膜厚度的增加, PLT 薄膜的透射率有所降低, 截止波长向长波长方向移动, 薄膜的最大透射率达到了 90% 左右. 在 633nm 处, 1830nm 厚的 PLT 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 分别为 2.39 和 0.009. 这说明在光电领域 PLT 薄膜是很有前途的一种材料.

参考文献

- [1] Scott J F *Ferroelectrics Reviews*, 1998, **1**: 1-5.
- [2] Polla D L, Frances L F. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, **28**: 563-568.
- [3] Ding A L, Luo W G, Qiu P S, et al. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**: 1266-1270.
- [4] Katsuhiko H, Chikara A. *IEEE Photonics Tech. Lett.*, 2002, **14**: 956-958.
- [5] Kawaguchi T, Adachi H, Setsune K, et al. *Appl. Opt.*, 1984, **23**: 2187-2191.
- [6] Higashino H, Kawaguchi T, Adachi H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1985, **24**: 284-286.
- [7] Jin G H, Zou Y K, Fuffyigin V. *J. Lightwave Technol.*, 2000, **18**: 807-812.
- [8] Tang P S, Towner D J, Meier A L, et al. *IEEE Photonics Tech. Lett.*, 2004, **16**: 1837-1839.
- [9] Roshan T, Yasunori O, Shigetoshi N. *J. Lightwave Technol.*, 2003, **21**: 1820-1826.
- [10] Kim Y, Erbil A, Boatner L A. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2187-2189.
- [11] 郑分刚, 朱卫东, 沈明荣, 等. 功能材料, 2001, **32**: 124-126.
- [12] Bhaskar S, Majumder S B, Jain M, et al. *Mater. Sci. and Engineering B*, 2001 **87**: 178-190.
- [13] Song Z T, Chan H L W, Choy C L, et al. *Microelectronic Engineering*, 2003, **66**: 887-890.
- [14] Udayakumar K R, Schuele P J, Chen J, et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**: 3981-3986.
- [15] Chen B, Yang H, Zhao L, et al. *Appl. Phys Lett.*, 2004, **84**: 583-585.
- [16] Bhaskar S, Majumder S B, Dabal P S, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 5637-5643.
- [17] Zhou Q F, Chan H L W, Choy C L. *Appl. Phys. A*, 2000, **70**: 293-297.
- [18] Gu H, Bao D, Wang S, et al. *Thin Solid Films*, 1996, **283**: 81-83.
- [19] Thacher P D. *Applied Optics*, 1977, **16**: 3210-3214.

[20] Chopra S, Sharma S, Goel T C, *et al.* *Appl. Surface Sci.*, 2004, **236**: 321–325.

Preparation of Transparent Ferroelectric $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ Thick Films on ITO-coated Glass Substrates by Sol-Gel Route

ZHENG Fen-Gang^{1,2}, CHEN Jian-Ping¹, LI Xin-Wan¹

(1. The State Key Laboratory on Fiber-Optic Local Area Network and Advanced Optical Communication Systems, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China; 2. Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract: $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ films with thicknesses between 580 and 1830nm were deposited on ITO-coated glass substrates by using a sol-gel process under a relative low temperature of 580°C. The results obtained show that the films are crystallized well with pure perovskite polycrystalline structure. The surfaces of the films are smooth and condense. With the increase of the film thicknesses, the grain sizes and dielectric constants of the films increase. The dielectric constant-electric field curves are symmetric about zero bias axis, and show the hysteresis for all the films. In addition the coercive fields E_c decreases with the film thicknesses increasing. All the films are transparent and the absorption edges shift to longer wavelength with increasing thicknesses of the films. The refractive index (n) and extinction coefficient (k) of 1830nm thick film are 2.39 and 0.009, respectively, at 633nm wavelength.

Key words ferroelectric thick films; dielectric properties; optical properties; sol-gel