

(2)

13-16

# 红外探测器 PT 薄膜的实验研究

孙晓松  
(重庆大学)

孙晓楠  
(重庆建筑大学)

TN215

摘要 对用于红外探测器和光声电子器件的PT薄膜的制备工艺及热处理过程进行了实验研究。对多离子束反应共溅射法制备薄膜,作了相应的x衍射、XPS能谱及EPMA分析。通过实验,成功地除去了薄膜中PbO和焦绿石杂质,并改善了PbTiO<sub>3</sub>(001)的择优取向程度。从而为制备衬底温度的优选提供了依据。

关键词 PbTiO<sub>3</sub>薄膜, 红外线探测器, XPS能谱

中图分类号 TN304.90.55, TN305.92

钛酸铅(PbTiO<sub>3</sub>)是一种众所周知的铁电材料。它具有很大的压电和热释电效应。近年在超导研究受阻以后,国内外许多科学家将目光转向了铁电薄膜的研究。因为铁电薄膜可广泛应用于电子和光电器件中<sup>[1]</sup>。而铅钛系铁电薄膜,是目前最引人注目的一大类膜材料。钛酸铅<sup>[2][3]</sup>掺镧钛酸铅(PLT),锆钛酸铅(PZT)以及掺镧锆钛酸铅(PLZT)<sup>[4]</sup>等薄膜,在非挥发性场效应晶体管(FETS)、红外探测器、声表面器件(SAW)、光开关、光调制器、二次谐波发生器(SHG)、四波混频(FWM)以及光波导等器件中均有重要的应用前景。有些已制成产品。为此,人们应用了一系列的薄膜制备技术,主要有四大类:溅射(如,射频(yf)溅射<sup>[5]</sup>,离子束溅射<sup>[6]</sup>和多离子束反应共溅射(MIBRECS)<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶(Sol-Gel)、激光闪蒸(Laser Ablation)和化学气相沉积(CVD)<sup>[8]</sup>。

我们利用多离子束反应共溅射的方法,正从事用于红外探测仪的高热释电钛酸铅薄膜的制备及样品研究分析。同其它制备方法一样,制备中样品衬底处于加热状态,使其薄膜生成的化学配比以及及薄膜外延生长成为一个很难解决的课题。根据PbTiO<sub>3</sub>的性质,在300~400℃存在一相变区,在800℃以上,铅会挥发。因而薄膜中通常含有其它成分,如焦绿石(Pb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),氧化铅(PbO<sub>2</sub>)等。我们希望在制备过程中,利用一种简便的在位后处理方法或者衬底温度等的控制,避免生成或除去这些杂质。本文通过薄膜退火工艺控制实验及相应x光电子能谱(XPS),x射线衍射电子探针微区分析(EPMA)的测试分析研究,以期对薄膜达到除去杂质,提高取向度的效果。

## 1 制备和处理工艺

我们采用多离子束反应共溅射仪在蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的[100]晶面晶片衬底上溅射略

• 收稿日期:1994-01-08.

孙晓松,男,1962年生,博士生,重庆大学光机系(630044).

富铅的钛酸薄膜,膜厚度为  $1\ \mu\text{m}$ . 衬底温度  $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ . 通过对各种衬底温度下制备的薄膜进行  $x$  射线衍射谱初步分析,我们发现衬底温度为  $550^\circ\text{C}$  时制备的 PT 膜,具有较为典型的谱图,根据有关文献和理论分析,对此薄膜我们利用 sx-2-15 型箱式电阻炉进行了两次不同工艺的退火处理。

①  $650^\circ\text{C}$  保温 2 小时,在相变区保温  $10 \sim 60$  分钟,自然退火冷却法。

② 根据膜材料性质,再进行  $750^\circ\text{C}$  保温 2 小时,温度振荡热处理 ( $350^\circ\text{C} \rightarrow 650^\circ\text{C} \rightarrow 750^\circ\text{C}$ ) 若干次,  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  骤冷降温法<sup>[9]</sup>。

## 2 实验结果分析

图 1 为钛酸铅薄膜两种热处理工艺前后  $x$  射线衍射谱结构图,其中  $x$  射线使用参数为:  $\text{Cu}$  靶  $k_\alpha = 1.542\ \text{\AA}$  功率  $40\ \text{kV} \times 15\ \text{mA}$ .  $DS; 1^\circ SS; 2^\circ KS; 0.15\ \text{mm}, CPS; 2 \times 10^3, 90^\circ$  走纸向低角度.  $T = 0.1\ \text{s}$ . 图中 (a) 为标准  $\text{PbTiO}_3$  粉末多晶衍射. (b) 样品退火前衍射结构图. (c)  $650^\circ\text{C}$  热处理工艺后的衍射图. (d) 为  $750^\circ\text{C}$  热处理工艺后的衍射图. 根据衍射布拉格定律

$$2d\sin\theta = \lambda$$

利用美国材料试验协会编制的 ASTM 粉末衍射卡片可以确定峰 A 为焦绿石 ( $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ) 的 (111) 峰位,其它各峰位为钛酸铅的各晶面结构峰. 由图 1 可知  $650^\circ\text{C}$  处理工艺使焦绿石部分消失,而通过  $750^\circ\text{C}$  保温加温度振荡的特殊热处理工艺后,薄膜中所含焦绿石全部消失,另外图中可以看出  $\text{PbTiO}_3$  在蓝宝石上的取向度有了明显的改善,出现了 (001) 方向的择优取向. 这正是具有高热释电效应的取向方向。

在  $x$  衍射谱图中还存在一些较小的衍射峰,其对应的成份在衍射卡片上不能准确判定. 为了进一步分析确定薄膜中所含成份和温度振荡的热处理工艺对成分的影响,我们采用了 XSM800 电子能谱仪作了薄膜的  $x$  光电子能谱分析 (XPS).

图 2 为经过  $750^\circ\text{C}$  退火工艺后 PT 膜的 XPS 能谱扫描图. 图 3 为  $650^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  退火工艺处理的同一样品 XPS 中氧  $\text{O}_{1s}$  峰位谱图. (a) 图中  $\text{O}_{1s}$  显示出明显的多峰,通过计算机拟合退卷积方法,结合半高宽灵敏度分析法,可以确定两个峰位为  $530.9$  和  $529.6$ . 图中横坐标为以电子伏特为单位的键合能,即峰位的差异反应出薄膜中含有两种不同键合能的含氧物质. 其相对化学位移不同. 查表可得  $\text{O}_{1s}$  峰位分别代表的物质是:  $\text{O}_{1s}\ 530.9\ \text{PbTiO}_3$ ;  $\text{O}_{1s}\ 529.6\ \text{PbO}$  (三角). 也即经过  $650^\circ\text{C}$  退火工艺以后,样品中除了存在部分焦绿石外,还存在着一定量的  $\text{PbO}$  杂质。

图 3(b) 是经过  $750^\circ\text{C}$  热处理工艺的样品  $\text{O}_{1s}$  峰位. 这是比较标准的单峰图,其峰位为  $530.9\ \text{eV}$ , 对应着  $\text{PbTiO}_3$  的  $\text{O}_{1s}$  峰,这表明经过第二次温度振荡工艺处理后,不仅除去了薄

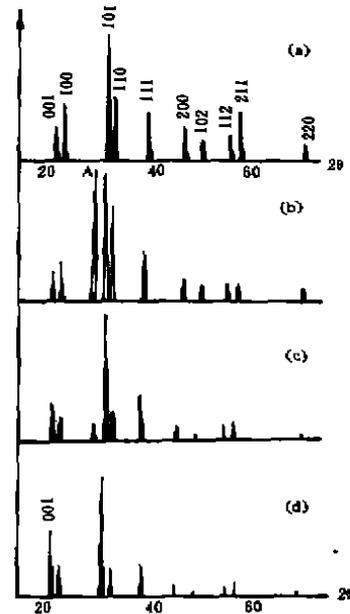


图 1 PT 薄膜  $x$  射线衍射谱

膜中的焦绿石,也成功地除去了三角 PbO 杂质。

薄膜采用多离子反应共溅射方法制备,其均匀性是很好的<sup>[7]</sup>。为了进一步检验薄膜的化学配比。我们采用了 x-650 电子探针仪进行了电子探针微区分析(EPMA),表 1 为 PT 薄膜 EPMA 定量分析结果与理论计划值的对比。可以看出薄膜的 Pb、Ti、O 化学配比与理论值相吻合。两次热处理工艺达到了除去杂质,提高化学配比和取向度的效果。

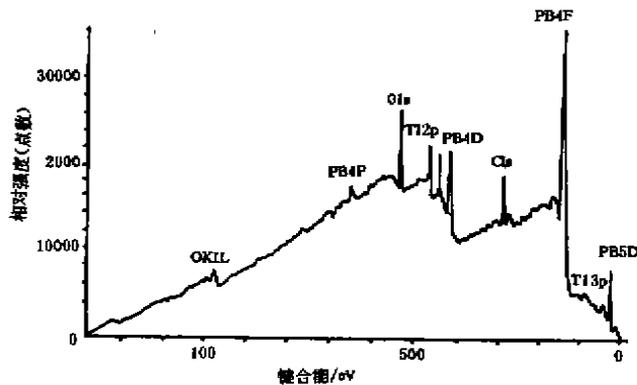
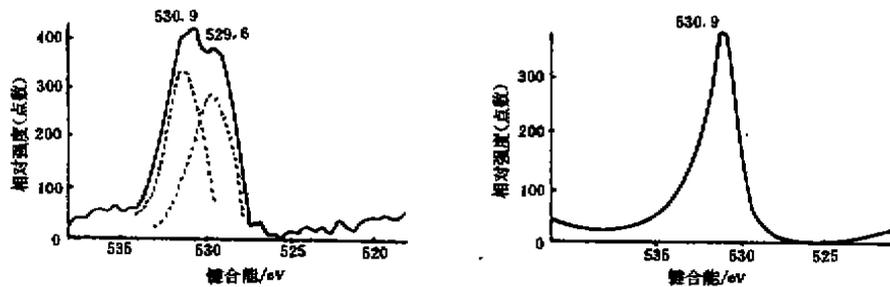


图 2 750°C 热处理工艺后 XPS 能谱扫描图



(a) 650°C 热处理

(b) 750°C 热处理

图 3 O<sub>1s</sub> 峰位 XPS 能谱分析

表 1 PT 膜 EPMA 定量分析结果与理论计算对比

元 素	波谱分析		能谱分析		PbTiO <sub>3</sub> 理论值	
	WT%	AT%	WT%	AT%	WT%	AT%
Pb	69.1	21.4	69.71	20.92	15.80	20
Ti	16.0	21.5	14.93	19.38	68.36	20
O	15.9	57.1	15.36	49.69	15.84	60

### 3 结 论

上述热处理工艺研究和对应的各种分析测试表明。用于红外探测器的  $\text{PbTiO}_3$  高热释电 (001) 取向薄膜在制备过程中, 衬底温度的控制是极其重要的。当温度较低 (如实验中之  $550^\circ\text{C}$ ) 时, 制备中会附属出现焦绿石, 氧化铅等杂质。从而影响其化学配比和取向度。升高衬底温度并通过温度振荡法进行在位后处理。可以避免生成或除去这些杂质。并提高择优取向程度。

#### 参 考 文 献

- 1 G. H. Haertling and C. E. Land. J. Am. Ceram. Soc., 54(1977)
- 2 S. G. Yoon, H. G. Kim. J. Electrochem Soc. 1988, 135, 3138
- 3 Soon-Gil Yoon, Jong-Do, Park. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991, 9(2)
- 4 M. Okuyama, T. Usuki, and Y. Hamakawa. Appl. Phys. 21, 339(1980)
- 5 P. W. Chapman. J. Appl. Phys. 40, 2381(1969)
- 6 R. N. Castellano, L. G. Feinstain, J. Appl. Phys. 50, 4406(1979)
- 7 Xiao D. Q., Yao Xi. Ferroelectrics. 108, 53(1990)
- 8 Brierley C. J., Trundle C. Considine L., Whatmore R. W., Ainger. F. W. Ferroelectrics. 91, 181(1989)
- 9 Hideaki Adachi, Kiyotaka. WASA, Mat. Res. Coc. Symp. Proc, 200(1990)

(编辑: 刘家凯)

## THE EXPERIMENT RESEARCH OF PT THIN FILM USED IN INFRARED DETECTOR

*Sun Xiaosong*

(Chongqing University)

*Sun Xiaonan*

(Chongqing Jianzhu University)

**ABSTRACT** The preparation technology and thermal treatment PT thin film used in infrared detector and photo-electron devices are studied. The PT thin film prepared by multi-ion-beam reactive co-sputtering apparatus are analysed by x-ray, XPS and EPMA. The impurity of  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  in PT thin film is eliminated and  $\text{PbTiO}_3$ (001) preferred orientation is improved. The reasonable temperature of substrates is given in this paper.

**KEY WORDS** PT thin film, infrared detector, XPS