

# 不同退火方式得到的 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜的红外光谱研究

孟祥建 程建功 杨平雄 叶红娟 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海 200083)

(1999 年 3 月 16 日收到; 1999 年 4 月 16 日收到修改稿)

利用改进的 sol-gel 工艺, 通过快速热退火和慢速退火两种方式在 Si 衬底上制备了  $\text{PbTiO}_3$  多晶薄膜, 并采用红外反射光谱对  $\text{PbTiO}_3$  薄膜进行了研究, 观察到了薄膜中所有红外活性的 8 个声子模, 发现两种退火方式得到的薄膜的光谱存在差异, 前者的声子模频率除了三个变化不明显外, 其余都低于后者, 认为影响声子模行为的主导因素是薄膜中存在的应力, 其中软模对应力的影响最为敏感.

PACC: 7830; 6855; 4630

## 1 引 言

具有优良热释电性质的钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )薄膜, 由于其在室温红外探测器方面的潜在的应用价值, 而引起人们的极大关注<sup>[1]</sup>. 目前制备铁电薄膜的工艺很多, 如射频溅射法、气相沉积法、溶胶-凝胶法等. 其中 sol-gel 法因其具有许多优点, 如易精确控制化学组分、合成温度低及易大面积制膜等, 成为制备铁电薄膜最广泛应用的方式之一<sup>[2]</sup>. 不久前报道的在  $64 \times 64$  元铁电焦平面列阵的研制中, 铁电薄膜的制备就是采用的 sol-gel 工艺<sup>[3]</sup>. 研究 sol-gel 工艺过程与薄膜结构性能之间的关系有重要的意义, 而红外光谱是研究晶格动力学的有力手段, 可为探索铁电薄膜微观结构提供有价值的信息. 但是目前利用红外光谱研究铁电薄膜的文献很少, 公开发表的只有一篇<sup>[4]</sup>, 该文献报道了在蓝宝石衬底上制备  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的远红外光谱中的三个声子模. 本文通过改进的 sol-gel 工艺, 利用快速热退火(RTA)和慢速退火两种方式在 Si 衬底上制备了  $\text{PbTiO}_3$  薄膜, 并采用红外反射光谱对  $\text{PbTiO}_3$  薄膜进行了研究, 观察到了所有 8 个红外活性的声子模; 同时发现: RTA 方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中声子模中, 除了三个变化不明显外, 其它都比慢速退火得到  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的低, 其中软模频率的差异最突出, 并对这一现象进行了分析, 指出这种差异可能是由于薄膜中应力的不同引起的.

## 2 实 验

以三水合乙酸铈 [ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] 和钛酸四丁酞 [ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ] 为原料, 以醋酸代替有毒的乙二醇甲醚作溶剂, 制备  $\text{PbTiO}_3$  的前驱体溶液, 并加入 2 倍于 Ti 摩尔数的乙酰丙酮, 作为稳定剂. 在  $\text{PbTiO}_3$  溶液中加入适量的水, 调节其浓度为 0.4 mol/L. 陈化 24 h 后即可用来制备  $\text{PbTiO}_3$  薄膜.

我们采用两种方式得到  $\text{PbTiO}_3$  薄膜, (1) 快速热退火方式(RTA): 先通过旋转-镀膜方式得到  $\text{PbTiO}_3$  的凝胶(gel)膜, gel 膜在 200°C 和 350°C 分别加热 5 和 10 min, 然后通过快速升温(升温速度为 200°C/s)在 650°C 退火 5 min, 重复上述过程 10 次(以下称这种薄膜为薄膜 1); (2) 即慢速退火过程: 通过旋转-镀膜方式得到 gel 膜, gel 膜在 200°C 和 350°C 分别加热 5 和 10 min, 重复该过程 10 次, 最后薄膜在 650°C 退火 1 h(升温速度 20°C/min)(薄膜 2).

样品的远红外反射光谱是用 Nicolet-200SXV FT-IR 红外光谱仪完成, 探测器是 TGS 探测器, 用镀金玻片作为反射率 100% 的参考, 样品的光谱是在室温条件下测量的. 薄膜的物相分析由 X 射线衍射(XRD)谱(D/Max-ra,  $\text{CuK}\alpha$ , 40KV, 100mA)来表征, 薄膜的表面形貌则利用扫描电子显微镜(SEM)给出, 通过自制红外椭圆偏振光谱仪测量薄膜的厚度.

### 3 结果与讨论

图1是两种退火方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 XRD 谱,从图可以看出两种条件下的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜均已形成完全钙钛矿结构(100)和(001)衍射峰的分裂表明薄膜属于四方相;图1还表明两种方式得到的都是多晶薄膜.图2是两种方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜及衬底 Si 的室温远红外反射光谱,图中表明各有8个反射峰,并且薄膜2中反射峰的频率比薄膜1的普遍要高.图3是薄膜的扫描电镜图像(SEM),可以看出 RTA 得到的薄膜表面相对更致密和均匀一些.另外,通过自制的红外椭圆偏振光谱仪测得,两种方式得到的薄膜厚度均为  $0.6 \mu\text{m}$  左右.

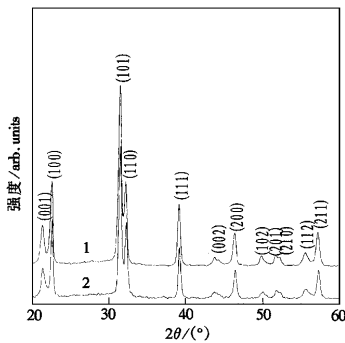


图1 不同退火方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的 XRD 谱  
曲线1和2分别是 RTA 和慢速退火方式的结果

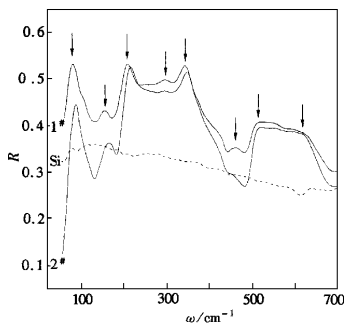


图2 室温测得的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的远红外反射光谱  
1#和2#分别是 RTA 和慢速退火方式的谱线(虚线是衬底 Si 的谱线)

$\text{PbTiO}_3$  属于  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构,高温立方相顺电相空间群为  $O_h^1$ ,有  $(3n-3)=12$  个长波光学模,

即  $3T_{1u} + T_{2u}$ ,其中  $T_{1u}$  是红外活性的,而  $T_{2u}$  既非红外也非 Raman 活性;在低温铁电相(空间群为  $C_{4v}^1$ ), $T_{1u}$  转变为  $A_1 + E$ , $T_{2u}$  转变为  $B_1 + E$ ,它们都是红外和 Raman 活性的<sup>[5]</sup>.但  $B_1$  和  $E$  之间的分裂以前从未有观察到,所以仍然被表示为  $B_1 \oplus E$  (彼此简并在一起).由于长程静电库仑作用,每一个光学模又分裂为 TO 和 LO 模,只有 TO 模是红外活性的.按照 Burs 和 Scott 的标记,可以把红外活性的声子模排列为: $E(1\text{TO})$ ,  $A_1(1\text{TO})$ ,  $E(2\text{TO})$ ,  $A_1(2\text{TO})$ ,  $E(3\text{TO})$ ,  $A_1(3\text{TO})$  和  $B_1 \oplus E$ <sup>[5]</sup>.其中  $E(1\text{TO})$  和  $A_1(1\text{TO})$  被称为“软模”,因为当温度上升到接近于临界温度  $T_c$  时,其频率趋于零<sup>[6]</sup>.



图3 不同退火方式得到的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的扫描电镜图像  
(a)RTA 和 (b)慢速退火

XRD 谱表明  $\text{PbTiO}_3$  薄膜属于单一四方钙钛矿结构,并且是多晶结构,不存在取向的问题.从实验得到的红外反射谱可知 Si 衬底没有明显的反射峰,因此实验所观察到的反射峰不可能是由于衬底的二次反射引起,这些反射峰应对应于  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中红外活性的声子模.在这里,我们认为所谓“哑”模即  $B_1 \oplus E$  是分裂开的,至于分裂的原因,曾在另一文章中作过阐述<sup>[6]</sup>.我们将光谱中的8个反射峰按从低到高的顺序与其相应的声子模排列起来,即  $E(1\text{TO})$ ,  $A_1(1\text{TO})$ ,  $E(2\text{TO})$ ,  $B_1(1\text{TO})$ ,  $A_1(2\text{TO})$ ,  $E(1\text{TO})$  (来自“哑”模),  $E(3\text{TO})$  和  $A_1(3\text{TO})$ .薄膜中的振动模频率列于表1中.

与  $\text{PbTiO}_3$  单晶的声子模频率相比(见表1),除了  $A_1(1\text{TO})$  和  $B_1(1\text{TO})$  外,薄膜中其他声子模都向低波数发生了不同程度的移动,这与 Raman 研究结果是类似的<sup>[7,8]</sup>.人们通过 Raman 研究总结出  $\text{PbTiO}_3$  薄膜声子模向低频的移动是由于应力和尺寸效应引起的.薄膜受应力的影响类似与其单晶受到的静压力. Chattopadhyay 等人<sup>[8]</sup>通过 Raman 研究发现:当晶粒尺寸降低到一临界值(100 nm)以下,  $\text{PbTiO}_3$  的晶格畸变( $c/a$  比值)会随晶粒尺寸的降低而减小,表现为其声子模的频率随晶粒尺寸的

降低而减小,即尺寸效应。Fedorov 等<sup>[4]</sup>利用红外光谱也发现 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜中除了 A<sub>1</sub>(1TO)外声子模向

低频移动,但是对于薄膜中 A<sub>1</sub>(1TO)的反常行为只是解释为薄膜的多晶性。

表 1 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜及其单晶中声子模的频率 (cm<sup>-1</sup>)

声子模	E(1TO)	A <sub>1</sub> (1TO)	E(2TO)	B <sub>1</sub> (TO)	A <sub>1</sub> (2TO)	E(TO)	E(3TO)	A <sub>1</sub> (3TO)
薄膜 1	81	161	207	300	346	460	500	622
薄膜 2	87	167	211	300	350	460	500	623
单晶 <sup>[11]</sup>	88	149	220	289	359	---	506	644

而在我们的实验中尺寸效应并不明显。从图 3 可以看出,两种薄膜晶粒尺寸均高于其临界值,也就是说在晶粒尺寸的大小不可能影响声子模的频率。同时我们发现薄膜 1 和 2 中声子模的频率也存在明显的不同,这是由什么原因造成的呢?答案应该是它们受到的应力的不同所致,其中薄膜 1 中的应力比薄膜 2 中的应力要大。这也可由两种薄膜的晶格畸变( $c/a$ )的不同上看出。在这里晶格畸变指的是,四方相的 PbTiO<sub>3</sub> 相对于其立方相来说晶胞参数  $c$  和  $a$  比值的变化。从 XRD 给出的数据可以计算出,薄膜 1 和 2 的晶胞参数  $c, a$  分别为:0.4112, 0.3940 和 0.4132, 0.3916(单位为 nm)相应的晶格畸变分别为 1.0437 和 1.0551(而 PbTiO<sub>3</sub> 单晶的  $c, a$  分别为 0.415 和 0.3899,晶格畸变为 1.0644)。与其单晶相比,两种薄膜的晶胞参数  $c$  都减小,而  $a$  却都增加了。但两种情况的变化也有差别,即慢速退火得到的薄膜的晶格畸变更接近于单晶。朱涛等<sup>[9]</sup>在研究 sol-gel 法生长的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜的 Raman 光谱时,认为声子模的移动是由于衬底挟持作用产生的应力所引起的<sup>[9]</sup>,而 Ching-Prado 等人<sup>[10]</sup>指出 sol-gel 法得到的 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜中的应力主要来自三个方面:1)由于薄膜与衬底的热膨胀不同产生的热应力,2)薄膜中原子或离子不在最低位置上引起的内应力,3)非晶薄膜晶化时产生的外应力。我们的观点倾向于后者,并且认为薄膜应力的差异主要由内应力的不同引起的。因为衬底材料相同,退火温度也一样,所以两种方式得到的薄膜所受的热应力是相同的。在相同温度下,非晶 PbTiO<sub>3</sub> 晶化时结构变化所产生的外应力也应相同。在 RTA 退火过程中,薄膜中可能有相当数量的原子或离子没有处于其最低能量的位置上,而在慢速退火条件下,薄膜中的原子或离子能充分地占据最低能量位置,而不在最低能量位置上的原子或离子数目相对较少,使内应力得到充分的释放。

此外,从表 1 中还可以观察到两种薄膜中声子

模频率相差的幅度是不一样的,其中频率最低的两个声子模 E(1TO)和 A<sub>1</sub>(1TO),即所谓“软模”的频率偏离最明显,都达到了 6cm<sup>-1</sup>,并且两个软模频率的变化趋势是一致的。可见软模对应力作用的相应最为敏感,在受到相同应力的作用下,软模频率移动最大。这是非常重要和有趣的现象,有待更深入的研究。在这里, A<sub>1</sub>(1TO)模向高频移动的原因还是很难与其具体的晶胞的变化联系起来,因为相应的 Raman 研究的结果表明该模也是软化的<sup>[11]</sup>,这是否与研究手段本身有关也需要进一步探讨。软模可以反映材料的许多信息,如组分、应力、尺寸效应等。目前人们利用光谱手段研究铁电薄膜主要集中在其软模上,用以评价材料。此外,研究铁电材料的软模还可以加深对铁电起源的物理理解。

## 4 结 论

我们通过改进的 sol-gel 工艺,利用 RTA 和慢速退火两种方式制备了 PbTiO<sub>3</sub> 多晶薄膜,并对其进行了红外光谱研究,观察到了红外活性的 8 个声子模,并发现两种方式得到薄膜的声子模频率不同,认为这主要是薄膜中存在不同的应力造成的;薄膜中软模对应力因素最为敏感。这些现象对改进薄膜制备工艺以改善薄膜性能,以及探讨薄膜中铁电起源等问题都是有意义的,值得进一步探讨。

- [1] Masanori Okuyama, Yoshihiro Hamakawa, *Ferroelectrics*, **118** (1991) 261.
- [2] 丁子上、翁文剑, *硅酸盐学报*, **21**(1993) 443. [Z. S. Ding, W. J. Weng *J. Chin. Ceram. Soc.* **21**(1993) 443 (in Chinese)].
- [3] Dennis L. Polla, Jun R. Choi, *Semiconductors and Semimetals*, **47**(1997), 175.
- [4] I Fedorov, J Petzelt, V Zelezny, G A Komandin, A A Volkov, K Brooks, Y Huang, N Setter, *J. Phys. Condens. Matter.*, **7** (1995) 4312.
- [5] G. Burns, B. A. Scott, *Phys Rev*, **B7**(1973) 3088.

- [ 6 ] 孟祥建、程建功、叶红娟、杨平雄、郭少令、褚君浩,红外与毫米波学报,待发表[ X. J. Meng ,X. G. Cheng ,H. J. Ye ,P. X. Yang S. L. Guo J. H. Chu J. *Infrared Millim Waves* ( 1999 ) to be published.( in Chinese )]
- [ 7 ] I. Taguchi ,A. Pignolet ,L. Wang ,M. Proctor ,F. Levy ,P. E. Schmid *J. Appl. Phys.* **73**( 1993 ) ,394.
- [ 8 ] Soma Chattopadhyay ,Pushan Ayyub ,V. R. Palkar ,Manu Multani ,*Phys. Rev.* **B52**( 1995 ) ,13177.
- [ 9 ] 朱涛、韩高荣、韩正甫、丁子上,科学通报,42( 1997 ),771[ T. Zhu G. R. Han ,Z. F. Han ,Z. S. ding ,*Acta Science Sinica* ,**42** ( 1997 ) ,771( in Chinese )].
- [ 10 ] E. Ching-Prado ,A. Reynes-Figueroa ,R. Skatyyar ,*J. Appl. Phys.* **78**( 1995 ) ,1920.
- [ 11 ] C. M. Foster ,Z. Li ,M. Grimsditch ,S. K. Chan ,D. J. Lam. , *Phys. Rev.* **B48**( 1993 ) ,10160.

## IR SPECTROSCOPY OF $\text{PbTiO}_3$ THIN FILMS OBTAINED FROM DIFFERENT ANNEALING METHODS

MENG XIANG-JIAN CHENG JIAN-GONG YANG PING-XIONG YE HONG-JUAN CHU JUN-HAO

( *National Laboratory for Infrared Physics ,Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083* )

( Received 16 March 1999 ; revised manuscript received 16 April 1999 )

### ABSTRACT

Polycrystalline  $\text{PbTiO}_3$  thin films have been prepared by rapid thermal annealing ( RTA ) and slow rate annealing ( SRA ) methods based on a modified sol-gel process. Infrared ( IR ) reflectance spectra have been carried out to study the  $\text{PbTiO}_3$  thin films. All eight IR active phonon modes have been observed in the films. Differences in frequencies of the corresponding phonon modes in sample prepared from RTA and SRA methods are also obtained ;the frequencies of most phonon modes in the former case are lower than that in the latter. Stress in the thin films is considered to be the dominant factor to affect the actions of phonon modes ,especially the soft modes.

PACC : 7830 ; 6855 ; 4630