

蒸发条件对碘化铅多晶薄膜结构的影响*

李玉红^{1)†} 贺德行²⁾ 张 宇¹⁾ 李振生²⁾

1) 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2007 年 1 月 31 日收到, 2007 年 3 月 16 日收到修改稿)

采用真空蒸发法在普通玻璃上制备了 PbI_2 多晶薄膜. 研究了蒸发速率、蒸发源与衬底距离、薄膜厚度以及衬底温度等实验条件对所制备 PbI_2 多晶薄膜结构的影响. 利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对样品进行了测试. 结果表明, 在衬底温度为室温时得到 (001) 择优取向的多晶 PbI_2 薄膜, 即沿 c 轴垂直衬底方向取向生长的薄膜. 当衬底温度升高时, 薄膜的择优取向逐渐由 (001) 转向 (003), 且晶体颗粒变大. 薄膜中的内应力随衬底温度的升高而降低.

关键词: 蒸发速率, 衬底温度, 碘化铅薄膜, 多晶结构, 真空蒸发

PACC: 7360F, 9240J

1. 引 言

用高纯锗和硅制造的半导体探测器虽然取得了巨大的成功, 但它们一般只是在低温下表现出优异的器件性能. 开发出在室温甚至高温下工作的半导体探测器具有更重要的意义. 碘化铅 (PbI_2) 由于具有较大的禁带宽度 ($E_g = 2.3\text{—}2.58\text{ eV}$), 高的电阻率 ($\rho > 10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$), 而且它的组成原子具有较大的原子序数 ($Z_{\text{Pb}} = 82, Z_{\text{I}} = 53$), PbI_2 作为室温核探测器材料一直受到人们的关注^[1-5]. 近年来, 基于非晶硅阵列大面积 PbI_2 多晶薄膜 X 射线成像传感器以及室温核辐射探测器的最新发展成果^[6], 使 PbI_2 迅速成为核探测器及 X 射线成像传感器的热点材料.

制备 PbI_2 晶体的方法较多, 如区域熔炼法, 气相输运法, 凝胶法等. 由于用这些方法不能大面积生长 PbI_2 晶体, 不能满足制造大面积核成像器件的要求, 因此人们希望通过制造大面积 PbI_2 多晶薄膜来代替 PbI_2 单晶片. 溶液生长法以及真空蒸发法都可以用于制备 PbI_2 多晶薄膜, 与溶液生长法相比较, 真空蒸发法具有制备高纯、高致密和高均匀性薄膜的特点^[6,7]. 为了得到高质量的 PbI_2 多晶薄膜, 研究在真空蒸发过程中蒸发条件对薄膜结构和性质的影

响具有实际意义. 本文研究蒸发速率、蒸发源与衬底距离、薄膜厚度以及衬底温度等实验条件对 PbI_2 多晶薄膜结构的影响.

2. 实 验

用经过严格清洗的普通光学玻璃做衬底, 选用高纯 PbI_2 粉末 (99.9%) 为制膜膜料, 并将其放在石墨坩埚中, 坩埚两端加直流电压, 通过控制石墨坩埚两端的直流电压对膜料进行加热. 在薄膜生长过程中蒸发速率的大小是通过控制加在料舟上的电压来控制的. 在蒸发制备薄膜之前, 系统预抽真空至 $1.2 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$, 蒸发过程中保持压强不变. 衬底与盛膜料的料舟之间的距离通过改变衬底架的高低来改变. 衬底温度由与衬底平行放置的四个碘钨灯产生进行加热. 碘钨灯用钢板做成的盒子封装, 避免碘钨灯发出的光照射样品^[7].

用 FTM-V 薄膜厚度监控仪对薄膜的沉积速率和薄膜厚度进行监控. 衬底温度用与衬底密切接触的铜-康铜热电偶进行测量, 温度误差范围为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 控制碳棒的电流大小使衬底以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温. 用 D/max-2400 (CuK α 射线) 型 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构, 用 JEOL JSM-56000LV 型低真空扫描电子显微镜对样品表面的微观形貌进行了分析.

* 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20040730029) 资助的课题.

† E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn

3. 结果与讨论

图 1 所示为在衬底温度为室温、蒸发源与衬底距离为 17.5 cm、不同蒸发速率下所制备相同厚度的 PbI_2 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 曲线 *a* 和 *b* 分别为蒸发速率为 0.5 nm/s 和 5 nm/s 时所制备薄膜的 XRD 谱. 从图 1 可以看出当蒸发速率由 0.5 nm/s 增大到 5 nm/s 时薄膜的择优取向性变好, 沿 (001) 择优取向, 且衍射峰变窄, 可以认为 PbI_2 沿 *c* 轴垂直于衬底, 即 *a*, *b* 轴平行于衬底的方向取向生长 (001) 晶面平铺在衬底上. 但实验发现当蒸发速率太大时, 薄膜的取向性会变差, 这可能是由于 PbI_2 粉末直接喷射到衬底上, 使 PbI_2 粉末来不及结晶, 形成的薄膜仅为粉末的堆积.

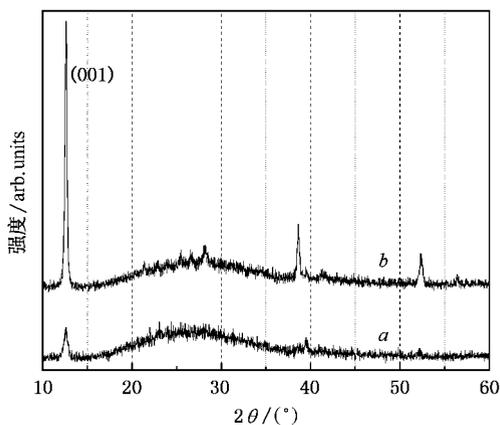


图 1 不同蒸发速率下所制备 PbI_2 样品的 XRD 谱, 曲线 *a*, *b* 所对应的蒸发速率分别为 0.5 nm/s 和 5 nm/s

图 2 是在 5 nm/s 的蒸发速率下, 蒸发源与衬底距离 Δh 分别为 17.5, 21, 22.5 和 23.5 cm 时所制备样品的 XRD 谱. 从图 2 中可以看出在各种距离下, PbI_2 都有很好的取向性. 但随着源与衬底距离 Δh 从 17.5 cm 增加到 23.5 cm, PbI_2 (001) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 减小, 由 Scherrer 公式 $d = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ 计算得到的晶粒尺寸增大. 虽然在 XRD 谱上还呈现有 PbI_2 (101) (003) 和 (202) 三个衍射峰, 但它们与 (001) 峰相比较, 非常弱. (001) 晶面衍射峰强度大、对称且尖锐, 特征宽为 0.17° , 优于文献 [4] 报道的结果. 这表明样品有很好的结晶取向性, 与目前文献中所报道的 PbI_2 的 XRD 谱 [4, 6] 相比较, 本文所得到的 PbI_2 的 XRD 谱与 PbI_2 单晶的 XRD 谱形相当接近. 计算得到 PbI_2 薄膜 *c* 轴晶胞常数 $c = 0.70084$ nm, 与

六角 PbI_2 的标准卡片 (JCPDS 数据, 07-235) $c = 0.6979$ nm 相当接近.

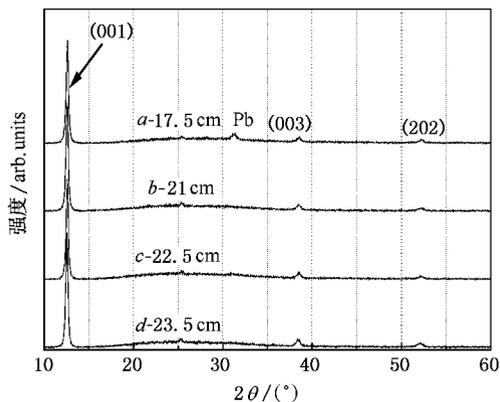


图 2 蒸发源与衬底不同距离 Δh 下制备的样品的 XRD 谱

对 $\Delta h = 17.5$ cm 的样品, 还出现了一个很微弱的 Pb 的衍射峰, 这可能是由于衬底与加热源的距离较近, 衬底受加热源的加热温度影响较大, 使 PbI_2 发生了分解所致. 实验还发现, 随着 Δh 的增大, 样品衍射峰位相对于无应力粉末样品衍射峰位的移动量 $\Delta\theta = (2\theta_0 - 2\theta)/2$ 增大, 其中 2θ 为样品的 (001) 衍射峰位, $2\theta_0$ 为无应力粉末样品的 (001) 衍射峰位. 对 PbI_2 粉末 (001) 衍射峰位为 12.70° . 这表明在所有的样品内都存在应力, 并且随着 Δh 的增大, 样品中的应力也有所增大.

表 1 膜料舟与衬底不同距离 (Δh) 样品的结构参数及应力值

$\Delta h/\text{cm}$	$\text{FWHM}_{(001)}/(^\circ)$	$2\theta_{(001)}$	d/nm	ϵ	D/nm
17.5	0.282	12.600	0.70195	0.01114	28.06
21	0.282	12.580	0.70306	0.01115	28.06
22.5	0.259	12.580	0.70306	0.01024	30.37
23.5	0.259	12.540	0.70530	0.01028	30.55

表 1 为膜料舟与衬底不同距离 Δh 下薄膜样品的结构参数与应力大小, 随着膜料舟与衬底距离的增大 (001) 衍射峰的位置相对于无应力粉末样品衍射峰的位置发生了不同程度的移动 (001) 衍射峰的位置由粉末的 12.70° 分别减小为 12.600° , 12.580° , 12.580° , 12.540° , 这说明这些膜中在 *c* 轴方向都存在张内应力 [8], 张内应力使晶格常数变大, 衍射峰位向小角度方向移动. 根据应力引起衍射峰的宽化与残余应力 ϵ 之间的关系 $\beta = 4\epsilon \tan\theta$, 可计算出薄膜中应力的大小. 随着 Δh 的增大, 样品中的应力有减小的趋势 (001) 衍射峰的 FWHM 也随加热源与衬底距

离的增大而减小. 薄膜中的平均晶粒直径用 Scherrer 公式估算, 发现随着 Δh 的增大, 晶粒的直径略有所增大. 因此, 综合以上各种因素, 在下面的实验中本文选择衬底与加热源的距离为 21 cm.

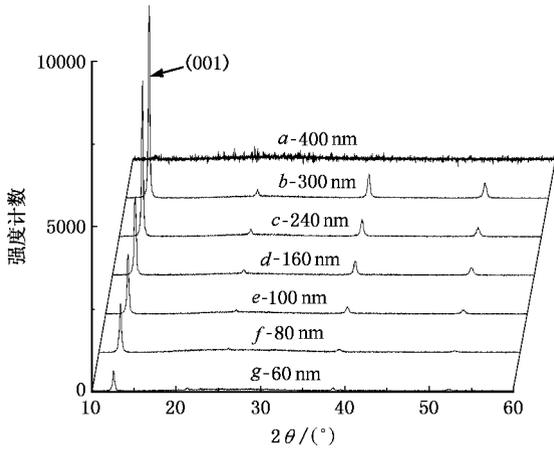


图 3 薄膜厚度对样品 XRD 的影响

图 3 是不同厚度的薄膜样品的 XRD 谱, 由图 3 可以看出, 当薄膜的厚度小于 300 nm 时, 所有的薄膜都有很好的 (001) 择优取向性, 而当薄膜的厚度为 400 nm 时, 薄膜没有择优取向性, 且薄膜的透明度也下降. 随着薄膜厚度的增大, 薄膜逐渐由完全透明变为半透明, 直至最后完全不透明. 图 4 (a)–(c) 分别为厚度依次增大的薄膜扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 根据 X 射线能谱分析估算, 薄膜的厚度分别为 0.35, 1.47 和 1.53 μm . 可以看出当薄膜较薄时, 晶粒细小且致密, 但随着薄膜厚度的增加, 晶粒明显增大. 这一结果与 Bennett^[1]和 Bhavsar 等人^[9]的结果类似. 他们发现随着薄膜厚度的增大, 晶粒尺寸与密度均发生变化, 薄膜在沉积初期是沿着垂直于衬底的 c 轴生长, 当薄膜的厚度超过 300 nm 时, 薄膜的取向性和结晶性都变差^[1], 当厚度进一步增大时会变为非晶态. 在本文的实验中, 由 Scherrer 公式计算结果发现, 当薄膜厚度小于 300 nm 时, 随着薄膜厚度的增大, 晶粒尺寸由 13 nm 增大到 21 nm 变大.

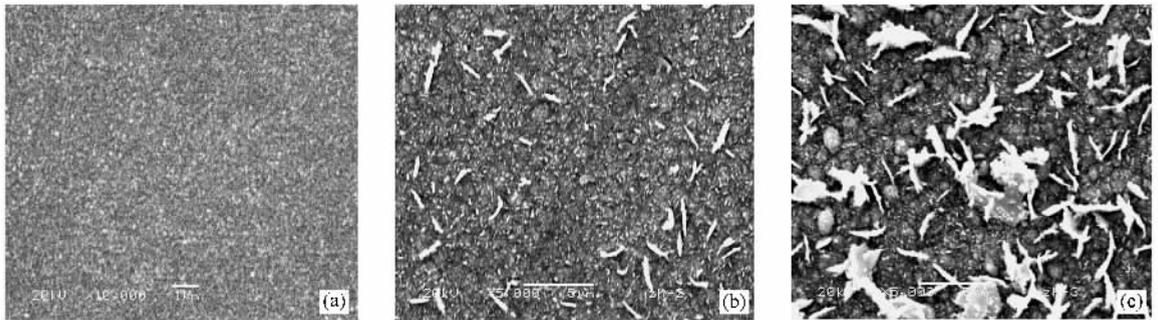


图 4 不同薄膜厚度样品的 SEM 照片

图 5 是在相同蒸发速率为下, 衬底温度对薄膜 XRD 谱的影响. 如图 5 (a)–(d) 所示, XRD 图显示薄膜是六角结构. 从图 5 可以看出薄膜的择优取向性与衬底的温度有关. 在室温下, 以 (001) 晶面取向为主, 同时有其他晶面衍射峰存在, 薄膜呈现多晶特性. 随着衬底温度从室温升高到 45, 85 及 100 $^{\circ}\text{C}$, 薄膜的 (001) 晶面衍射峰强度随衬底温度的升高而降低, 而 (003) 晶面衍射峰强度增大. (003) 与 (001) 峰的衍射强度比分别从室温的 0.1 增加到 0.43, 1.3 及 1.5. 在室温下得到高度 (001) 择优取向的 PbTe 晶体薄膜可能与 (001) 晶面的表面能较小, 适合于在较低温度下生长有关. 相比之下 (003) 晶面的择优取向需要较高的衬底表面能, 因而需要有相对较高的衬底温度.

图 6 (a)–(e) 是在相同蒸发速度, 不同衬底温

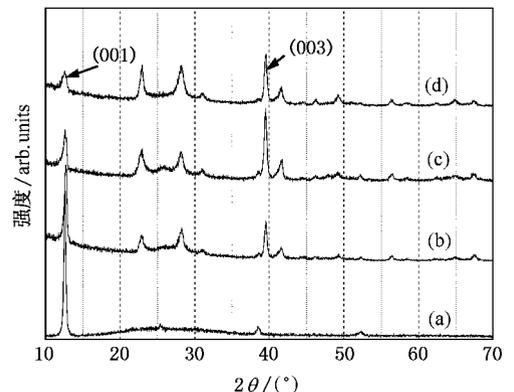


图 5 不同衬底温度下制备的 PbTe 薄膜的 XRD 谱 (a) 室温; (b) 45 $^{\circ}\text{C}$ (c) 85 $^{\circ}\text{C}$ (d) 100 $^{\circ}\text{C}$

度下所制备样品的 SEM 照片. 可以看出, 随着衬底温度的升高, 薄膜表面中出现类似颗粒的均匀细长

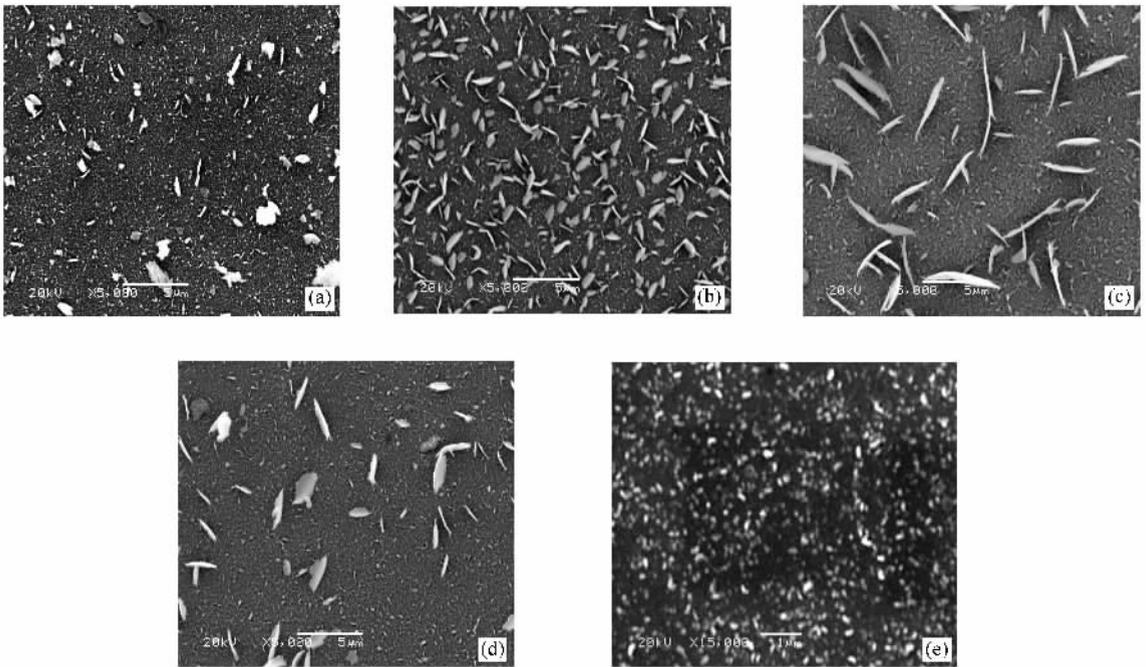


图6 不同衬底温度下制备的 PbI_2 薄膜的 SEM 照片 (a) 30°C (b) 45°C (c) 85°C (d) 100°C (e) 120°C

片状物,随着温度的增大,细长片状物尺寸变大,但数量减少.由图(c)和(d)可以看出,当衬底温度增大到 100°C,细长片状逐渐变小,当温度增大到 120°C时,细长片状颗粒消失.根据文献[10]报道,细长片状物并非 PbI_2 颗粒,而是薄膜中的内应力,由于薄膜中的内应力会随衬底温度的升高而降低.

4. 结 论

研究了蒸发条件对真空蒸发法制备 PbI_2 多晶

薄膜结构的影响.实验发现,在较大的蒸发速率下,可得到结构致密、取向性好的薄膜.当衬底温度从室温依次升高到 45、85 和 100°C 时,薄膜的择优取向逐渐由(001)晶面转向(003)晶面,且晶体颗粒变大.薄膜中的内应力随衬底温度的升高而降低,当衬底温度增大到 120°C 时,薄膜中的应力完全消失.

- [1] Bennett P R, Shah K S, Dmitriev Y, Klugerman M, Gupta T, Squillante M, Street R, Partain L, Zentai G, Pavlyuchova R 2003 *Nucl. Instr. and Meth. A* **505** 269
- [2] Schieber M, Lund J C, Olsen R W, McGregor D S, Van Scyoc J M, James R B, Soria E, Bauser E 1996 *Nucl. Instr. and Meth. A* **377** 492
- [3] Shah K S, Olschner F, Moy L P, Bennett P, Misra M, Zhang J, Squillante M R, Lund J C 1996 *Nucl. Instr. and Meth. A* **380** 266
- [4] Ponpon J P, Amann M 2001 *Thin Solid Films* **394** 277
- [5] Fornaro L, Saucedo E, Mussio L, Yerman L, Ma X, Burger A 2001 *Nucl. Instr. and Meth. A* **458** 406
- [6] Shah K S, Street R A, Dmitriyev Y, Bennett P, Cirignano L,

Klugerman M, Squillante M R, Entine G 2001 *Nucl. Instr. and Meth. A* **458** 140

- [7] Li Y H, Zhang H, Li Z S, Li D M, He D Y 2005 *Journal of Inorganic Materials* **20** 1239 (in Chinese) [李玉红、张弘、李振生、李丹民、贺德衍 2005 无机材料学报 **20** 1239]
- [8] Zhang D H, Wang Q P, Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 (in Chinese) [张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484]
- [9] Bhavsar D S, Saraf K B 2003 *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **14** 195
- [10] He D Y, Cheng W J, Qin J, Yue J S, Xie E Q, Chen G H 2002 *Applied Surface Science* **191** 338

Influence of evaporation conditions on the structure of the polycrystalline lead iodide films^{*}

Li Yu-Hong^{1)†} He De-Yan²⁾ Zhang Yu¹⁾ Li Zhen-Sheng²⁾

¹⁾ School of Nuclear Science and Technology of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

²⁾ School of Physics Science and Technology of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

(Received 31 January 2007 ; revised manuscript received 16 March 2007)

Abstract

Polycrystalline lead iodide (PbI_2) thin films have been prepared on glass substrates by vacuum evaporation. The influences of evaporating rate, the distance between the resources and the substrates, the thickness of the films and the temperature of the substrate on the structure of the film were studied. The structures of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the films were (001) preferentially grown, when the substrate was at room temperature. At higher substrate temperature, the films were mostly (003) preferentially grown and the size of the grains were larger. The internal stress became smaller when the substrate temperature became higher.

Keywords: evaporating rate, temperature of the substrate, lead iodide films, structure of the polycrystalline, vacuum evaporation

PACC: 7360F, 9240J

^{*} Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20040730029).

[†] E-mail: liyuhong@lzu.edu.cn