

文章编号: 1000-324X(2006)02-0466-07

铅对 $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜结构与介电可调性影响的研究

赵永林, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣
(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了 $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜, 对其晶相结构、微观形貌和介电可调性进行了研究. 结果表明, 该薄膜以钙钛矿形式存在. 快速热处理过程可分解得到高活性离子, 直接形成比相应温度平衡状态析晶时更多的晶相量. 这种晶相在一定条件下有分解和再结晶的趋势. 随着 Pb^{2+} 离子增加和 Sr^{2+} 离子减少, 钙钛矿相的四方相与立方相间的转变温度升高. 薄膜处在铁电相和顺电相转变点附近时, 可以获得较大的可调性.

关键词: PST 薄膜; 介电性能; 溶胶-凝胶法; 晶相形成

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

由于某些铁电材料呈现非线性特性, 因而在可调微波器件如延迟线, 滤波器, 振荡器和移相等中的应用引起人们的极大兴趣^[1~3]. 截止到目前, 在微波领域中研究最多的材料是 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BST), 而 Cross 等人^[4] 最近研究论证了钛酸锶铅 (PST) 可以得到优异的介电性能和较低的晶化温度, 尤其在可调性应用方面, PST 可以获得比 BST 更优异的特性.

在体系中掺杂是使材料性能优化的有效途径, 人们已经对 BST 中不同离子掺杂的效果及机理进行了大量的研究和探讨^[5,6], 由于对 PST 薄膜材料, 尤其是在微波可调性能的应用方面还处于起步阶段, 对掺杂体系的性能、结构甚至对材料制备的影响等研究方面还有大量的工作要做.

本文通过 sol-gel 法制备了 $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜, 对 A 位掺杂 Bi 后的 PST 薄膜的形成, 相结构以及薄膜的介电可调性能进行了研究, 并探讨分析了其介电可调性能与微结构的关系和产生机理等.

2 实验

采用钛酸丁酯 ($\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$)、硝酸铋、醋酸铅和碳酸锶为原料, 乙二醇甲醚和醋酸为溶剂, 乙醇氨 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 为稳定剂, 配制溶胶先驱体. 薄膜用配制的相关溶胶先驱体, 并以 ITO 玻片作为基板采用浸渍提拉法制备. 制备时玻片以 4cm/min 的速度匀速提升, 镀完膜的样品在空气中自然干燥, 之后放入高温炉中进行 5min 的快速热处理 (RTP),

收稿日期: 2005-03-24, 收到修改稿日期: 2005-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50372057, 50332030); 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (2002CB613302)

作者简介: 赵永林 (1981-), 男, 硕士研究生. 通讯作者: 杜丕一. dupy@zju.edu.cn

重复上述镀膜操作, 制备成厚度约为 200nm 的多层膜. 最后样品在一定的温度下进行较长时间的二次热处理, 获得具有较好结晶状态的 PST 掺 Bi 薄膜.

用 X 射线衍射仪 (RIGAKU, D/MAX-C) 对薄膜样品进行物相分析. 采用扫描电镜 (HITACHI S570) 对薄膜样品的表面微观形貌进行观察. 利用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测定薄膜的介电性能并通过定义为: $T_{\text{un}}\% = (\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{min}}) / \varepsilon_{\text{max}} \times 100\%$ 的可调性计算公式计算可调性的大小, 式中 ε_{max} 和 ε_{min} 分别为不同偏场下测得的最大和最小介电常数.

3 结果和讨论

图 1、2 分别为同在 450 和 600°C 下快速热处理 5min 的 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 样品经不同的二次热处理后的 XRD 图谱. 从图 1 可见, 450°C 下快速热处理 5min 的 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$, 经 500°C 二次热处理后仍为非晶态, 而经 600°C 二次热处理则以单一钙钛矿相存在; 而从图 2 可见, 600°C 下快速热处理的 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 样品经过同样的 500 和 600°C 二次热处理后均得到了单一的钙钛矿相. 同时还可注意到, 同在 600°C 快速热处理的样品, 经 600°C 二次热处理得到的晶体含量反而比经 500°C 二次热处理得到的低.

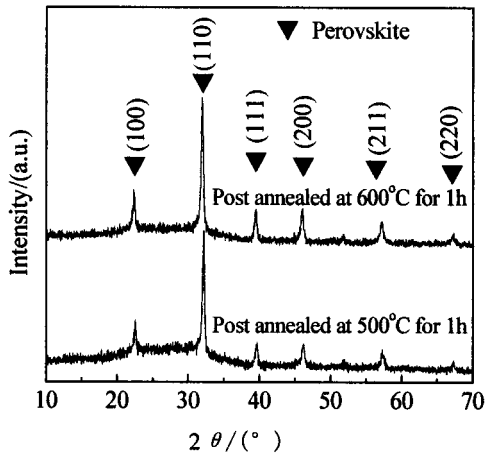


图 1 RTP 450°C 5min 的 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 分别在 500 和 600°C 二次热处理后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films initially annealed at 450°C for 5min and then post annealed at 500 or 600°C

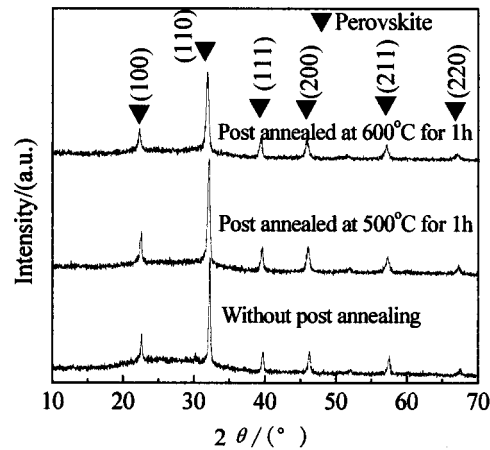


图 2 RTP 600°C 的 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在 500 和 600°C 二次热处理及未经二次热处理的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films initially annealed at 600°C for 5min and then post annealed at 500 or 600°C

相应的经 600 和 450°C 快速热处理样品的微观结构如图 3、4 所示, 其中图 3 为 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在 600°C 快速热处理后分别在 500 和 600°C 二次热处理后的表面 SEM 照片. 图中可见, 500°C 二次热处理薄膜以小块状结构相互连接成大片网状区域, 区域内分界不清晰; 而 600°C 二次热处理样品则由部分具有明显清晰边界的较大晶粒和大量镶嵌在类似无定型基体中的较小晶粒混合组成. 图 4 为 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在 450°C 快速热处理后分别在 500 和 600°C 二次热处理后的表面形貌 SEM 照片. 450°C 快速热处理后再经 600°C 二次热处理的薄膜有与图 3(a) 中相似的形貌, 而经 500°C 二次热处理的薄膜则由较平坦表面上分散的小微滴及其聚集区组成.

实际上, 结合图 1、2 分析, 图 3(a) 和图 4(b) 中由小块区域联结成的网状形貌是钙钛矿相. 而图 4(a) 所示的在较低温下快速和二次热处理薄膜, 虽然这时 XRD 图谱显示还未形成晶相, 但从照片看其已经生成了许多与晶核相关的小微粒及其聚集区域. 由此可见, 图 3(a) 和图 4(b) 中的网状微结构实际上是钙钛矿晶相形成时的一种中间过渡状态. 晶相在开始形成时, 如图 4(a) 所示, 首先在薄膜中形成微小的晶核, 晶核再逐渐团聚, 大量的团聚区域在形成晶相的过程中逐步出现分离, 形成网状形貌的过渡状态. 在这种中间状态的初期, 相互联结的部分还未完全转变成晶相. 当钙钛矿相继续生长发展后可转变成较完整的晶相.

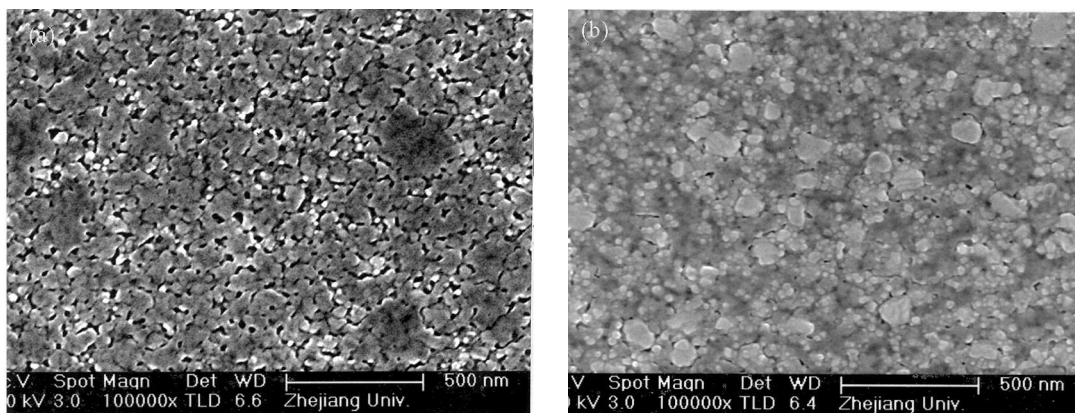


图 3 RTP 600°C 样品 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在温度为 (a)500°C, (b)600°C 二次热处理后的 SEM 照片
Fig. 3 SEM morphologies of the surface of $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films initially annealed at 600°C for 5min and then post annealed at (a) 500°C or (b) 600°C for 1h

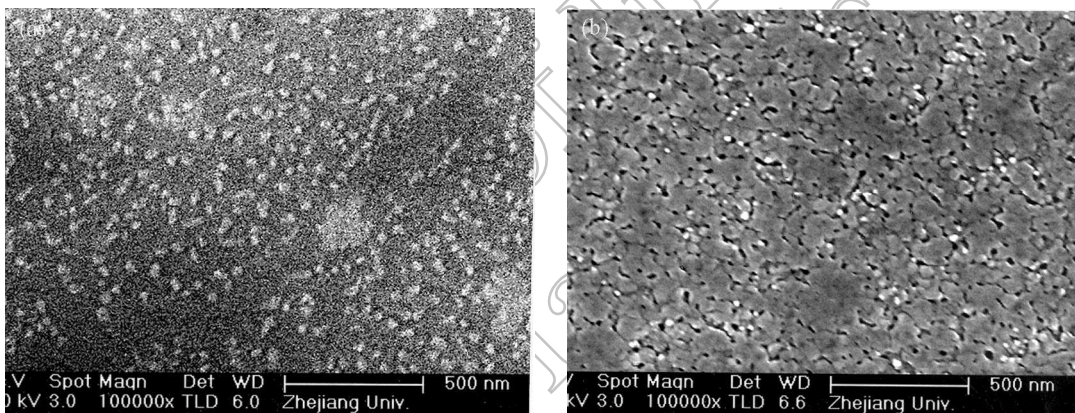


图 4 RTP 450°C 样品 $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在温度为 (a)500°C, (b)600°C 二次热处理后的 SEM 照片
Fig. 4 SEM morphologies of the surface of $\text{Pb}_{0.51}\text{Sr}_{0.34}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films initially annealed at 450°C for 5min and then post annealed at (a) 500°C and (b) 600°C for 1h

然而, 从图 2 还知道, 经 600°C 二次热处理得到的晶体含量反而比经 500°C 二次热处理得到的低, 再对比相应的图 3 中 (a)、(b), 可以发现这两种薄膜的形貌明显不同. 考虑这两种薄膜的制备过程, 在较高温度快速热处理时, 有机物分解形成的离子具有较高活性, 因而在产生的同时便直接迁移、结合形成晶体, 且形成晶相的量可能大大超过该温度下非快速热处理得到的晶相量, 类似于出现了过饱和的情况^[7]. 而二次热处理过程是一种周围离子进入晶相表面和表面离子离开表面的动态平衡过程. 二次热处理时薄膜晶体含量将趋近于该温度下平衡状态析晶时的晶体含量, 因而在 500 和 600°C 二次热处理时, 薄膜中晶相

含量由过饱和状态向平衡态转变, 逐渐减少. 并且由于 600°C 时离子的迁移能力较高, 薄膜系统在 1h 后逐渐趋向平衡状态, 晶体含量明显下降; 而在较低的 500°C 热处理同样时间, 由于离子迁移的动能相对要低得多, 因而晶相含量还远未恢复到相应的平衡量, 甚至如图 2 所示, 还高于 600°C 热处理后的晶相含量.

另一方面, 从图 3(b) 还可明显看出, 经 600°C 快速热处理且 600°C 二次热处理的薄膜, 其表面形貌与其他条件下制备薄膜有明显不同. 这应该与薄膜活性高, 表面离子容易受高温空气分子的不断侵蚀脱离表面, 再在某些能量合适的微区上沉积^[5] 有关. 一方面, 薄膜表面微结构相在较高温度下快速分解, 形成分离的小颗粒, 并镶嵌于同时形成的非晶质基体中; 另一方面, 部分分解后的离子迁移, 使晶相发展形成较大的完整晶粒. 最终如图 3 所示, 随着高温热处理的进行, 尽管表面部分晶粒有所长大, 但由于上述分解过程, 实际上表面晶相含量有所下降 (图 3(b)). 而在较低温度下, 离子的迁移能力较低, 如图 3(a) 所示, 薄膜表面未出现明显的分解和非晶微结构, 因而其晶相含量如图 2 所示, 比高温下二次热处理的要高.

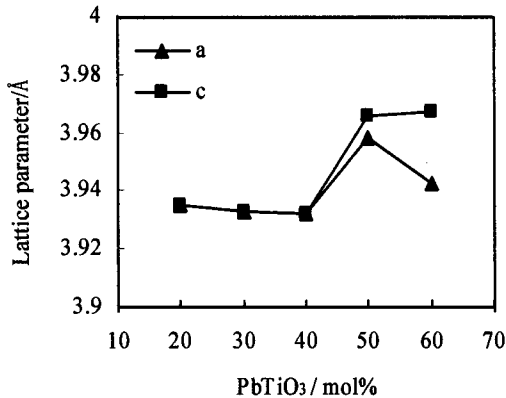


图 6 $(\text{Pb,Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜 a 、 c 值随 PbTiO_3 的变化

Fig. 6 Lattice parameters of $(\text{Pb,Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films as a function of PbTiO_3 mol%

综上所述, sol-gel 法制备 Bi 掺杂 PST 薄膜, 首先形成晶核, 接着晶核长大团聚并逐渐向钙钛矿相转变, 形成的钙钛矿相随着晶相的发展完整而逐渐分离. 快速热处理过程中, 产生比相应温度平衡态析晶时更多的晶相量. 这种高晶相含量薄膜在一定条件下, 尤其在表面有分解和再结晶的趋势.

此外, 薄膜中钙钛矿相的形成和结构还与薄膜组成中的 Pb/Sr 比相关. 图 5 为不同 Pb/Sr

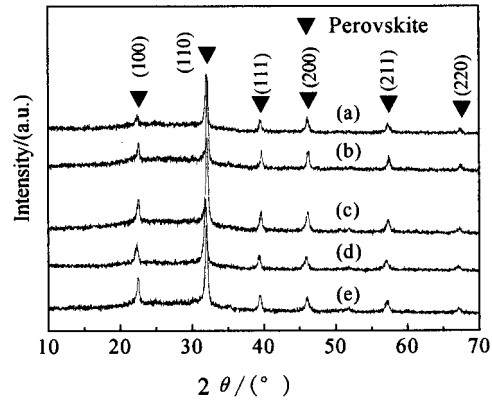


图 5 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 体系不同 Pb/Sr 时的 XRD 图谱

Fig.

5 XRD patterns of $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films with different Pb/Sr ratios

(a) 0.6/0.4; (b) 0.5/0.5; (c) 0.4/0.6; (d) 0.3/0.7; (e) 0.2/0.8

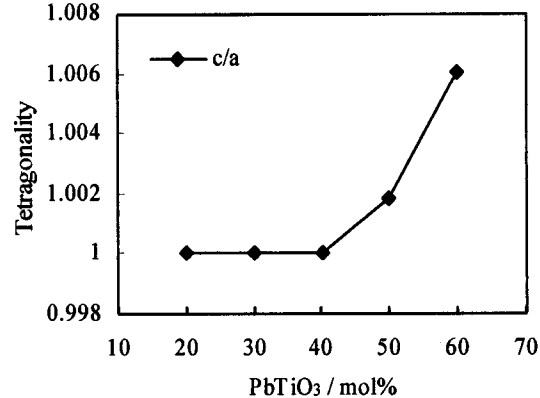


图 7 $(\text{Pb,Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 四方性 (c/a) 随 Pb/Sr 的变化

Fig. 7 Tetragonality (c/a) of $(\text{Pb,Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films as a function of PbTiO_3 mol%

比, 均在 500°C 快速热处理、600°C 二次热处理的 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜的 XRD 图谱. 从中可见, 虽然 Pb/Sr 比由 0.2/0.8 增大至 0.6/0.4 时, 薄膜都以钙钛矿结构单独存在, 但由图 5 计算出薄膜的晶胞常数 a 和 c 值, 如图 6、7 所示, 明显随 Pb 含量的不同而不同. 当薄膜中 $\text{Pb}/\text{Sr} \leq 0.4/0.6$ 时, 钙钛矿相为立方结构, 晶胞常数 a 约为 3.935. $\text{Pb}/\text{Sr} = 0.4/0.6$ 时钙钛矿相开始转变为四方相结构, 而当 Pb/Sr 继续增大, 形成的晶胞常数 a 值有大幅度增大, c 值和 c/a 值则都迅速增大. 至 $\text{Pb}/\text{Sr} = 0.6/0.4$ 时, c/a 约为 1.006.

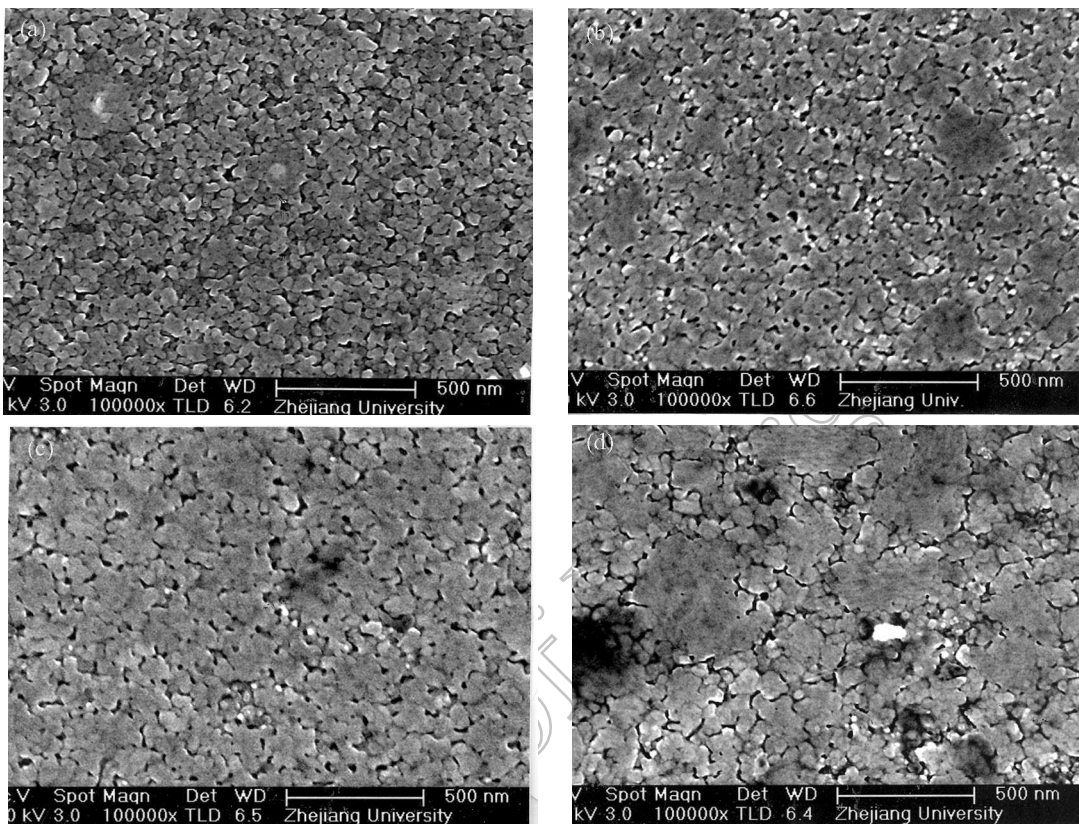


图 8 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 体系不同 Pb/Sr 时的 SEM 照片

Fig. 8 SEM morphologies of the surface of $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films with different Pb/Sr ratios
(a) 0.3/0.7; (b) 0.4/0.6; (c) 0.5/0.5; (d) 0.6/0.4

图 8 为 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 的表面形貌随 Pb/Sr 变化的 SEM 照片. 随着 x 从 0.3 增大到 0.6, 小区域连成的网络状区域有团聚致密化的趋势. 实际上, 由于铅的电子云易发生偏移以适应其周围的配位环境, 而更容易参与形成晶体, 因此体系中 Pb 含量升高时, 薄膜中形成了一些富含铅的较致密的结晶区域, 且随 Pb 含量的继续增加, 逐渐增多增大——其直径由 $x=0.3$ 时的 200nm 左右或稍小逐渐增大至 $x=0.6$ 时的 500nm 左右或更大. 很明显, 在这种较低 Bi 含量掺杂情况下, $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 晶胞常数的变化直接与 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 离子半径不同相关. 由于离子半径 $r(\text{Pb}^{2+}) > r(\text{Sr}^{2+})$, 而 Pb 和 Sr 在晶体点阵中占据相同的位置, 所以 Pb^{2+} 浓度增加会使得钙钛矿相的晶胞常数变大. 又因为室温下 SrTiO_3 为立方结构, PbTiO_3 为四方结构, 随着 Pb 含量的增加, 连续固溶体 PST 的相结构由立方逐渐转变为四方, 且其四方性也随之增加^[8]. 综合分析, Pb^{2+} 离子的增加, 实际上使钙钛矿相的四方相与立方相间的转变温度升高, 也即如图 5 所示, 高铅时即以四方相出现, 表明该相

转变点已高于室温; 而低铅时为立方相, 相转变点还在室温以下. 铅含量在约为 40% 时, 转变点出现在室温附近.

图 9、10 为 100kHz 和常温下, $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜电容率随测试偏压的变化和可调性随 Pb 含量的变化关系. 由图 9 可知, Pb 含量即 $x < 0.5$ 时薄膜的电容率随着 Pb 含量的增大而上升, 在 $x=0.5$ 时具有最大值, 当 x 为 0.6 时, 其薄膜电容率与 $x=0.5$ 接近或稍有减小. 薄膜的耐电强度均在 600kV/cm 以上, 而其电容率出现明显随外电场变化的区域在 250kV/cm 的范围内. 薄膜电容率随外电场的变化, 在 $x > 0.4$ 时才较为明显, 并随 x 的增加而迅速增加. 相应薄膜的可调性如图 10 所示, 随着 Pb 含量的增加, 特别在 $x > 0.4$ 以后可调性呈现逐步增大的趋势, x 取最大值 0.6 时, 可调性也取得最大值. 已知 Pb 含量增加使得薄膜的居里点温度逐渐升高, 也即室温下薄膜逐渐由顺电相状态趋近于铁电相状态. 而铁电相的可调性一般较顺电相大^[9], 所以在 $x=0.6$ 附近电容随电场的变化率取得最大值, 达到 28%.

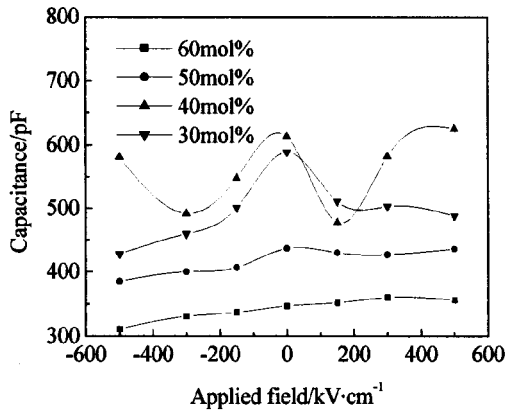


图 9 铅含量不同的薄膜电容率随直流偏压的变化
Fig. 9 Variation of the capacitance as a function of applied field for $(\text{Pb}, \text{Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films with various Pb mole content

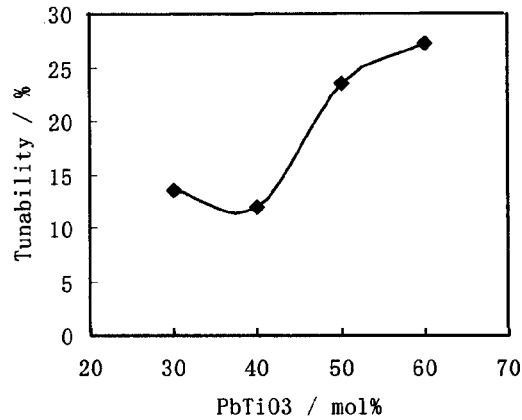


图 10 薄膜可调性随 Pb 含量的变化
Fig. 10 Tunability of $(\text{Pb}, \text{Sr})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ films as a function of PbTiO_3 mol%

可见, 铅含量对薄膜可调性的影响直接与薄膜中铅对钙钛矿相居里点的影响相关, 居里温度的改变使薄膜处在铁电相和顺电相转变点附近时, 薄膜具有较大的可调性, 在远离铁电相的顺电相状态下薄膜则没有可调性.

4 结论

Sol-gel 法制备了钙钛矿相结构的 $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜, 首先在薄膜中形成晶核, 接着晶核长大团聚并逐渐向钙钛矿晶相转变, 形成的钙钛矿相间随着晶相的发展完整而逐渐分离. 快速热处理过程可产生比相应温度下平衡状态析晶时更多的晶相量. 这种高晶相含量薄膜在一定条件下, 尤其在表面有分解和再结晶的趋势. Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 离子半径的不同直接影响了 $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ 薄膜的晶相结构, 增加 Pb^{2+} 离子使钙钛矿相的居里点温度升高, 铅含量在占 Pb 和 Sr 离子总量的约 40% 时, 居里点温度在室温附近. 受铅离子较强极化性能的影响, 随铅增加, 薄膜出现与四方相相关的致密化微结构区, 并随铅继续增加而增加. 薄膜处在铁电相和顺电相转变点附近时, 可以获得较大的可调性, 铅对薄

膜可调性提高的影响直接反映了铅对钙钛矿相居里点的影响.

参考文献

- [1] Jayadevan K P, Tseng T Y. *J Mater. Sci.: Mater. Elec.*, 2002, **13**: 439–459.
- [2] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **374**: 34–41.
- [3] Joshi P C, Cole M W. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 289–291.
- [4] Somiya Y, Bhalla A S, Cross L E. *Inter. J. of Inorganic Materials*, 2001, **3**: 709–714.
- [5] Kim K T, Kim C I. *Microelectronic Engineering*, 2003, **66**: 835–841.
- [6] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H. et al. *Thin Solid Films*, 2000, **374**: 34–41.
- [7] 刘远良, 杜丕一, 翁文剑, 等 (LIU Yuan-Liang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **20** (1): 151–157.
- [8] Kim K T, Kim C I. *Thin Solid Films*, 2002, **420–421**: 544–547.
- [9] Cole M W, Nothwang W D, Hubbard C. et al. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 9218.

Influence of Pb on the Structure and Dielectric Properties of $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ Thin Films

ZHAO Yong-Lin, DU Pi-Yi, WENG Wen-Jian, Han Gao-Rong

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ thin films with perovskite structure were prepared on ITO glass substrate by a sol-gel method. XRD, SEM and impedance analyzer were respectively used to characterize the phase status, morphology and dielectric properties of the films. The results show that during the formation of $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ thin films, nucleus of the perovskite phase are initially formed and then congregated together. These aggregated nucleus are then transformed as the perovskite-phase crystalline. And finally, the crystalline phase grows and separates gradually to form the perfect crystalline structure. The content of the perovskite phase formed in the thin film under rapid thermal process (RTP) is more than that formed in kinetic equilibrium under traditional heat treatment. It is due to the high active decomposed ions forming the perovskite phase directly when heat-treated by RTP. The structure of the perovskite phase has a close relation to the ratio of Pb/Sr in the system because of the difference of radius between Pb^{2+} and Sr^{2+} . The transformation temperature between cubic and tetragonal of the perovskite phase is increased as increasing Pb^{2+} whose radius is larger than that of Sr^{2+} . It appears at room temperature when the content of $\text{Pb}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ is about 0.4/0.6. Meanwhile, the tetragonality of the perovskite phase is increased with increasing Pb^{2+} ions. High tunability of the $(\text{Pb}_x, \text{Sr}_{1-x})_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{TiO}_3$ thin film is exhibited when the film composition is close to transformation point between paraelectric and ferroelectric. Pb^{2+} ions act as a dominant factor to affect the Curie point of the system and then to change tunability.

Key words PST films; dielectric properties; sol-gel method; phase formation