

择优取向的 PbTiO_3 玻璃陶瓷薄膜的 Sol-Gel 制备及结构 *

包定华 张良莹 姚 熹

(西安交通大学)

摘 要 采用 Sol-Gel 工艺制备了 PbTiO_3 (PT) 玻璃陶瓷薄膜, 实现了常规熔融法难以达到的高 PT 含量. 薄膜中 PT 晶粒分布均匀, 晶粒大小约 $0.1\mu\text{m}$, 膜中无孔洞. 采用常规热处理, 可获得 c 轴择优取向的 PT 玻璃陶瓷薄膜, 而利用快速热处理技术有助于抑制 PT 焦绿石相的出现, 且薄膜呈现轻微的 a 轴择优取向.

关键词 铁电薄膜 玻璃陶瓷 择优取向 Sol-Gel

分类号 O484

PREPARATION AND STRUCTURE OF PREFERENTIALLY ORIENTED PbTiO_3 GLASS -CERAMIC THIN FILMS BY SOL-GEL PROCESS

BAO Dinghua** ZHANG Liangying YAO Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

ABSTRACT PbTiO_3 (PT) glass-ceramic thin films were successfully prepared by sol-gel process, using lead acetate trihydrate, tetra-n-butyl titanate, and n-propyl borate as raw materials. Pinhole-free thin films were obtained. The glass-ceramic films with high PT content which are difficult to be achieved by conventional melting method can be easily prepared by sol-gel process. PT crystallites with average size about $0.1\mu\text{m}$ were uniformly distributed in thin films. Effects of thermal processing techniques on structure of thin films were investigated. The results showed c-axis preferentially oriented PT glass-ceramic thin films can be obtained by conventional thermal annealing (CTA) technique. However, using rapid thermal annealing (RTA) method, PT pyrochlore phase can be suppressed, and the thin films show slight a-axis preferential orientation.

KEY WORDS ferroelectric thin film, glass-ceramics, preferential orientation, Sol-Gel

铁电玻璃陶瓷一般采用高温熔融法制备, 但熔融法在制备含难熔和高温下易挥发组元的玻璃陶瓷时存在困难, 而且, 铁电玻璃陶瓷中铁电相成分含量越高, 通常需要更高的熔融温度和

* 国家自然科学基金资助项目 69574024. 1997 年 12 月 15 日收到初稿; 1998 年 11 月 13 日收到修改稿.

本文联系人: 包定华, 西安市 710049, 西安交通大学电子材料与器件研究所

** To whom correspondence should be addressed

更快的淬火速度. 这在一定程度上限制了铁电玻璃陶瓷的种类及组成范围. 近年来, 一些研究人员采用 Sol-Gel 工艺制备了 BT, PT, PZT 等铁电玻璃陶瓷及薄膜^[1~4]. 本文利用 Sol-Gel 工艺制备了高 PT 含量的择优取向铁电玻璃陶瓷薄膜, 并对其结构进行了分析.

1 实验方法

1.1 前驱体溶液的合成

以醋酸铅、钛酸丁酯、硼酸三丙酯为原料, 乙二醇甲醚为溶剂, 分三步合成前驱体溶液.

(1) 将醋酸铅溶于乙二醇甲醚中, 加热除去结晶水, 搅拌 2h, 然后将钛酸丁酯也溶于乙二醇甲醚中, 两者混合搅拌后得到 PT 溶液; (2) 将醋酸铅和硼酸三丙酯分别溶于乙二醇甲醚中, 两者混合得到 Pb-B 溶液; (3) 将 PT 溶液冷却至 80 °C 时加入 Pb-B 溶液, 搅拌 30min, 冷却至室温后过滤, 得到 PbTiO₃-PbO-B₂O₃ [0.55PbTiO₃-0.45(PbO·B₂O₃)] 前驱体溶液.

1.2 陶瓷薄膜的制备

采用匀胶技术制备 PT 玻璃陶瓷薄膜, 衬底为 Pt/Ti/SiO₂/Si, 匀胶速率 3000r/min, 匀胶时间 30s, 得到的凝胶膜在 400 °C 预烧保温 30min, 重复多次后, 薄膜在 500~700 °C 进行常规烧结保温 30min 或快速热处理保温 2min, 即可得到 PT 玻璃陶瓷薄膜.

1.3 薄膜的表征

采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行玻璃陶瓷薄膜的晶相分析及晶粒尺寸计算; 采用 Dupont TA-1600 型热分析仪进行干凝胶粉的差热分析和热重分析; 利用 Jeol JEM-200CX 型透射电镜进行薄膜的形貌观察.

2 结果与讨论

图 1 为 PT-PbO-B₂O₃ 凝胶粉末的差热分析曲线, 升温速度为 20 °C /min. 215 °C 的吸热峰失重小, 305 °C 的吸热峰和 394 °C 的放热峰伴随有较大的失重, 为有机物的分解燃烧所引起, 440 °C 左右的放热峰为 Pb₂Ti₂O_{6+x} 立方焦绿石相的结晶峰, 这可由相同升温速率下 450 °C 热处理后凝胶的 XRD 结果所证实. 527 °C 的放热峰对应于 PT 钙钛矿相的生成, 550 °C 以后没有失重存在.

图 2 为经不同温度热处理后薄膜的 X 射线衍射图, 采用常规热处理工艺, 升温速度为 2 °C /min. 500 °C 时, 薄膜为焦绿石立方相及钙钛矿四方相共存结构, 550 °C, 焦绿石 (222) 衍射峰消失, 随温度升高, 薄膜中晶相全为钙钛矿相. 温度越高, 结晶状况越好. 另外, 从图上可以看出, 薄膜的择优取向随温度变化比较明显, c 轴择优取向度 α 可由公式 $\alpha = I(001)/[I(001)+I(100)]$ 计算, 图 2 中 (b), (c), (d) 对应的 c 轴择优取向度分别为 41.7%, 51%, 54%, 而对于随机取向的

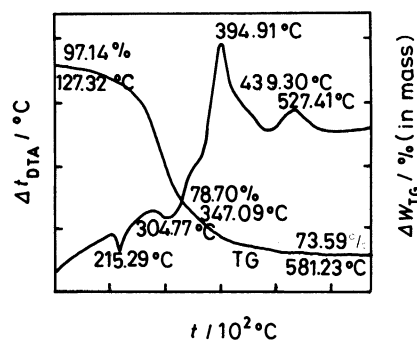


图 1 PT-PbO-B₂O₃ 凝胶粉末的 DTA 和 TG 曲线

Fig.1 DTA and TG curves of dry PbTiO₃-PbO-B₂O₃ gel

PT 材料 (JCPDS file 6-452), 这个值为 33%, 显示薄膜有较好的 c 轴择优取向性. 采用同样的工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 上制备纯 PT 薄膜, 未出现 c 轴取向特征^[5], 表明薄膜的取向与膜中玻璃相有关.

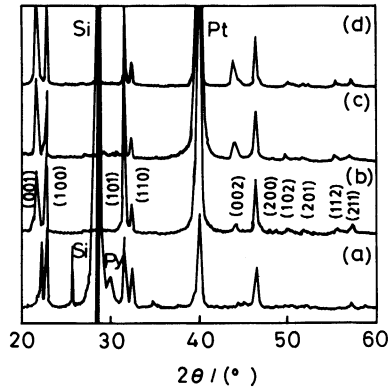


图 2 不同温度热处理后薄膜的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of the thin films fired at various temperatures. (a) 500 °C, 1h; (b) 550 °C, 1h; (c) 600 °C, 1h; (d) 650 °C, 1h

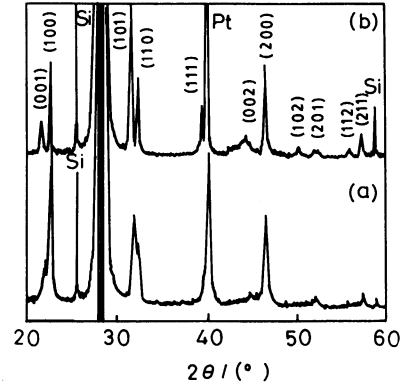


图 3 快速热处理薄膜的 X 射线衍射图
Fig.3 XRD patterns of the thin films fired by RTA at various temperatures. (a) 500 °C, 2min; (b) 600 °C, 2min

图 3 为经快速热处理后薄膜的 X 射线衍射图. 经 500 °C, 2min 热处理的薄膜, 其 XRD 曲线上未发现焦绿石相的存在, 600 °C 结晶状况良好. 与常规热处理技术制备的薄膜相比, 薄膜具有轻微的 a 轴择优取向. 研究表明, 纯 PT, PZT 凝胶经热处理后能直接形成钙钛矿相^[1,6]. 文献 [7] 研究了含不同玻璃组元的 PT 系玻璃陶瓷的结晶结构, 认为 Si, B 等玻璃相成分很可能进入焦绿石晶胞并导致焦绿石相晶格常数增大, 这对焦绿石相的形成与稳定具有一定的促进作用. 但对于此体系, 500 °C 处理后即为钙钛矿结构, 很显然, 这与所选择的玻璃陶瓷体系及热处理工艺有关. Lee 等^[8] 和 Tani 等^[9] 在制备 PZT 薄膜后, 再在其上制作一层 PbO 膜, 以便

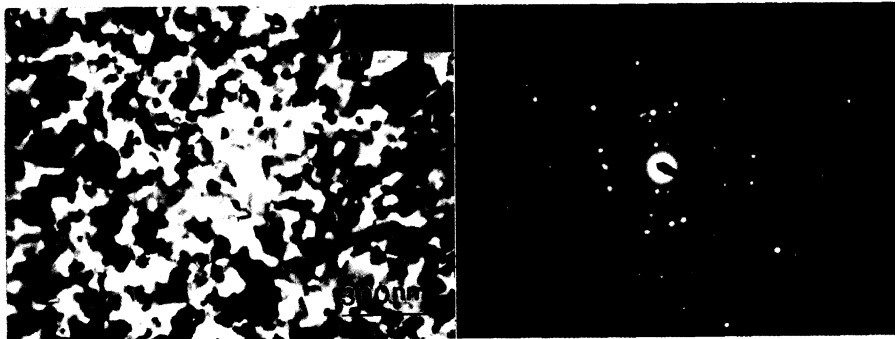


图 4 薄膜的透射电镜照片, 烧结条件为 650 °C 保温 1h
Fig.4 TEM photographs of thin film fired at 650 °C for 1h

烧结时形成 PbO 气氛, 这有利于钙钛矿相的结晶; Nazeri 等^[10] 在制备 KTN 薄膜时采用快速热处理工艺, 凝胶膜可以直接结晶成钙钛矿相. 因此, 有理由认为大量 PbO 的存在及快速热处理对钙钛矿相的形成有利.

图 4 为薄膜的透射电镜照片, 烧结条件为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1h. 图中亮区为玻璃相. 由图 4a 知, PT 晶粒大小为 $0.1\mu\text{m}$, 由 XRD 判断此时晶粒为 PT 钙钛矿相. 钙钛矿晶粒被玻璃相包围, 薄膜中晶粒分布均匀, 无针孔存在. 选区电子衍射图 (图 4b) 也证实了 PT 良好的结晶性质.

3 结 论

1. 采用 Sol-Gel 工艺制备了 $\text{PbTiO}_3(\text{PT})$ 玻璃陶瓷薄膜, 可实现常规熔融法难以达到的高 PT 含量. 薄膜中 PT 晶粒分布均匀, 膜中无孔洞.

2. 用常规热处理技术, 可获得 c 轴择优取向的 PT 玻璃陶瓷薄膜; 而利用快速热处理技术得到的薄膜呈现轻微的 a 轴择优取向. 快速热处理技术还有助于抑制 PT 焦绿石相的出现.

参 考 文 献

- 1 姚 奎, 孔令兵, 张良莹, 姚 熹, 无机材料学报, **11**, 38(1996)
- 2 K.Yao, L.Y.Zhang, X.Yao, J.Mater.Sci., **32**, 3659(1997)
- 3 K.Saegusa, J.Am.Ceram.Soc., **79**, 3282(1996)
- 4 K.Saegusa, J.Am.Ceram.Soc., **80**, 3282(1997)
- 5 D.H.Bao, H.Q.Yang, W.Ren, L.Y.Zhang, X.Yao, Ferro.Lett. (1998, in press)
- 6 周歧发, 邝安祥, 硅酸盐学报, **20**, 44(1992)
- 7 姚 奎, 铁电微晶在凝胶玻璃中的原位生长及材料的结构和性能. 博士学位论文, 西安交通大学 (1995)
- 8 C.Lee, S.Kawano, T.Itoh, T.Suga, J.Mater.Sci., **31**, 4559(1996)
- 9 T.Tani, D.A.Payne, J.Am.Ceram.Soc., **77**, 1242(1994)
- 10 K.Nazeri, M.Kahn, B.Bender, C.Allen, J.Am.Ceram.Soc., **77**, 2450(1994)