

文章编号: 1001 - 9014(2008)01 - 0035 - 04

## 受控生长方法抑制 PZNT 铁电薄膜中 焦绿石相的形成

万尤宝<sup>1,2</sup>, 吴宇容<sup>2</sup>, 张建新<sup>2</sup>, 杨培志<sup>3</sup>, 袁国祥<sup>2</sup>, 吕敏<sup>2</sup>, 杨辉<sup>1</sup>

(1. 浙江大学材料与化工学院, 浙江 杭州 300200; 2 嘉兴学院先进材料研究所, 浙江 嘉兴 314001;

3 云南昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 用液相外延方法在 LaAlO<sub>3</sub> (001)、MgO (001)、SrTiO<sub>3</sub> (001) 以及 SrTiO<sub>3</sub> (001) / PZT (001) 衬底上制备了 PZNT 薄膜。结果表明在 LaAlO<sub>3</sub> (001) 衬底上获得的 PZNT 薄膜的晶粒以三维岛状自发形式生长发育, 而且薄膜中有大量的焦绿石异相晶粒存在; 在 MgO (001) 和 SrTiO<sub>3</sub> (100) 衬底上, 晶粒为三维岛状异质外延生长, 薄膜中焦绿石异相几乎消失; 在 SrTiO<sub>3</sub> (001) 衬底引入 (100) 取向的 PZT 种膜后, 膜中晶粒生长变为二维生长, 获得了完整的 PZNT 膜, 显著改善了外延膜的质量。分析了衬底取向对相邻层纳米尺寸范围的晶粒形成、薄膜晶粒的发育、克服薄膜中异相形成等的影响。

**关键词:** 铁电薄膜; 晶粒; 种膜; 液相外延; 焦绿石相

**中图分类号:** TN213 **文献标识码:** A

## RESTRAINING THE FORMATION OF PYROCHLORE PHASE IN PZNT FERROELECTRIC FILM WITH CONTROLLED GROWTH

WAN You-Bao<sup>1,2</sup>, WU Yu-Rong<sup>2</sup>, ZHANG Jian-Xin<sup>2</sup>, YANG Pei-Zhi<sup>3</sup>,  
YUAN Guo-Xiang<sup>2</sup>, LV Ming<sup>2</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 300200, China;

2 Institute of Advanced Material, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;

3 Kunming Institute of Physical, Kunming 650223, China)

**Abstract:** PZNT films were prepared on the substrates of LaAlO<sub>3</sub> (001), MgO (001), SrTiO<sub>3</sub> (001) and SrTiO<sub>3</sub> (001) / PZT (001) buffer by using LPE technique. The results show that the PZNT grains grow spontaneously in isolated insular shape and there are lots of pyrochlore inclusions in the film when the film is obtained on LaAlO<sub>3</sub> (001) crystal substrate. But the grains grow in heterogeneous epitaxy shape, and the pyrochlore inclusions are almost disappeared when the PZNT film is formed on the substrate of MgO (001) and SrTiO<sub>3</sub> (100) crystal. A perfect film is obtained when a PZT (100) single crystal film is induced on the SrTiO<sub>3</sub> (100) buffer beforehand and the grains in this film grow in two dimension manner. The influence of the substrate orientation on the growth of adjacent grains in nanograde size was analyzed. The effect of substrate orientation on restraining the formation of pyrochlore phase in PZNT films was also discussed.

**Key words:** ferroelectric film; grain; buffer; liquid phase epitaxy; pyrochlore phase

### 引言

弛豫铁电材料铌锌酸铅 (1 - x) Pb (Zn<sub>1</sub>/3Nb<sub>2</sub>/3) - xPbTiO<sub>3</sub> (0 < x < 0.2) (PZNT) 的成功制备被认为是铁电材料领域的一次激动人心的突破<sup>[1,2]</sup>。PZNT 有低的热膨胀系数、大的电光系数、突出的电

致伸缩系数和弥散相变, 表现出特别优异的压电性能, 压电系数  $d_{33} > 2000 \text{pC/N}$ , 是现有压电材料中最高的, 其机电耦合系数高达 94%, 轴向机电耦合系数  $k_t > 60\%$ , 电场诱导应变高达 1.7%, 而且  $Z_{33} = 22 \times 10^6 \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ , 与人体的声阻抗最接近, 用 PZNT 制作阵列型医用超声换能器如 B 超, 将大大提高其

收稿日期: 2007 - 03 - 12, 修回日期: 2007 - 12 - 18

Received date: 2007 - 03 - 12, revised date: 2007 - 12 - 18

基金项目: 国防“973”重大项目资助、浙江省自然科学基金 (Y105459)、浙江省国际合作重大攻关项目 (2006C14029)

作者简介: 万尤宝 (1970-), 男, 湖北红安人, 嘉兴学院副教授, 博士, 主要从事光电子材料研究。

灵敏度、分辨率和带宽<sup>[3,4]</sup>.这些优异性能使其成为高性能铁电 FPA 等候选材料<sup>[5~9]</sup>,是具有产业化前景的材料之一.

PZNT是由  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 与  $\text{PbTiO}_3$ 在  $0 < x < 0.2$ 成分范围内形成的赝二元固溶体晶.室温下 PZNT晶体准同型相界(MPB)成分在  $x = 0.09$ 附近,晶体中成分不均匀性及焦绿石等异相包裹物是影响其性能重要原因. PZNT膜工作电压低、易与半导体电路相结合,有利于器件的小型化.固相成膜技术如 Sol-gel磁控溅射、PLD、MOCVD等生长组成如此复杂的膜时,会遇到难以克服的膜中焦绿石等异相的形成、膜中成分不均匀性等问题. LPE液相成膜技术由于成膜时组成离子的输运在液相中进行,利用衬底与 PZNT相近似的结构特性,有可能获得成分均匀、没有焦绿石等异相的完整膜.本文报道了我们采用液相外延方法在  $\text{MgO}$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 以及  $\text{SrTiO}_3/\text{PZT}$ 种膜等衬底上直接外延生长 PZNT膜的情况,分析了这些膜中在纳米尺寸的晶粒形成、发育特征及对薄膜结构和性能特征,用剩余价键理论分析了产生这些特征的衬底方面的原因,探讨了生长完整 PZNT膜的条件.

## 1 实验过程

将在 200℃烘干除去结晶水后的高纯  $\text{PbO}$  (>99.99%),分析纯 (>99%)的  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉料按照  $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ 计量比配料,经过 8小时球磨后放入到铂金坩埚在 900℃保温 4小时进行烧结.将烧结块研磨成粉,按照摩尔比为 1:1加入  $\text{PbO}$ 作助溶剂,混合均匀后,制成直径为 20mm大小的压片.将压片放入铂金坩埚进行 LPE生长实验.在 1200℃并保温半小时,使原料充分熔化,然后以 3~5℃/min的速率降温至熔点,经过光学抛光表面粗糙度均小于  $10\text{\AA}$ ,平整度小于  $15''$ 并在无水乙醇中经过 15分钟超声清洗后,用去离子水仔细清洗的籽晶片以 2mm/s速度浸入高温熔体中约 15秒进行液相外延生长,生长完成后将其提拉出液面以上 10mm,快速旋转提拉杆尽量甩掉附着在其表面上的熔体.用 OLYMPUS BX50M 光学显微镜观察了外延生长形貌,研究了膜的微观形貌.测量了薄膜的透过光谱.用粉末 x射线技术分析了薄膜的组成.

## 2 结果和讨论

图 1为在  $\text{LaAlO}_3$ 晶体衬底上生长 PZNT膜的情况,除了有大量直立方型的 PZNT晶粒外,有一定量

呈六方结构的焦绿石晶粒,这些晶粒按岛状生长机理自发成核生长发育而成,杂乱分布在膜中,其晶粒较 PZNT晶粒大,晶粒发育快.图 2为生长在(001)面的  $\text{MgO}$ 基片上的 PZNT外延膜情况, PZNT晶粒在衬底  $\text{MgO}$ (001)晶面上呈现无规则分布,晶粒大小约为几微米至十几微米,晶粒呈孤岛状,焦绿石异相很少,晶粒之间大量的孔隙由非晶相物质填充,因此晶粒自发成核,也为岛状生长.图 3为 PZNT在(100)  $\text{SrTiO}_3$ 上生长的形貌图, PZNT晶粒在薄膜中按照取向非常规则的分布,因此 PZNT与衬底  $\text{SrTiO}_3$ 存在着特定的外延取向关系,膜中没有发现焦绿石异相出现,虽然偶尔可以观察到一些晶粒接合的情况,但总体上来说,这些晶粒还是孤立的,成岛状分布.图 4为在(100)面的  $\text{SrTiO}_3/\text{PZT}$ (100)种膜上的 PZNT膜在 600倍光学显微下观察到的形貌, PZNT晶粒在 PZT种膜上呈有规则定向层状生长,完全看不见焦绿石异相,是完整的 PZNT薄膜.

PZNT熔体结晶时,结晶温度附近体系物相的稳定相是六方晶系的焦绿石相而不是钙钛矿的立方晶系 PZNT相<sup>[3]</sup>,没有外界影响时,体系优先生长的是焦绿石相,因此在  $\text{LaAlO}_3$ 衬底上自发结晶的 PZNT膜中发现大量焦绿石相,这种相是热力学稳定相,没有铁电和压电性能,它的存在对 PZNT的压电和铁电性能产生严重伤害,因此无论是生长 PZNT单晶还是薄膜,都必须避免焦绿石相的生成,要想避免焦绿石相的形成,需要有外界条件加以诱导.  $\text{MgO}$ 和  $\text{SrTiO}_3$ 晶片作为衬底时, PZNT熔体对  $\text{MgO}$ 和  $\text{SrTiO}_3$ 有一定溶解度,使基片上的  $\text{MgO}$ 或  $\text{SrTiO}_3$ 部分回溶,与生长的熔体界面紧密结合,  $\text{MgO}$ 和  $\text{SrTiO}_3$ 均是立方相,处于基片晶面的离子化学间没有饱和,有剩余成价能力,基片衬底晶面上离子的长程有序规则排布,使晶面剩余价键有规则分布,基片晶面有规

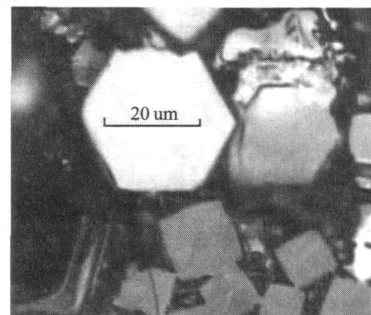


图 1 在(001)  $\text{LaAlO}_3$ 衬底上生长的 PZNT膜形貌

Fig 1 The mopho of PZNT film on the substrate of (001)  $\text{LaAlO}_3$

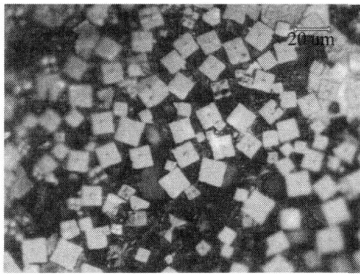


图 2 在 (001)MgO 衬底上生长的 PZNT 形貌  
Fig 2 The mophpa of PZNT film on the substrate of (001) MgO

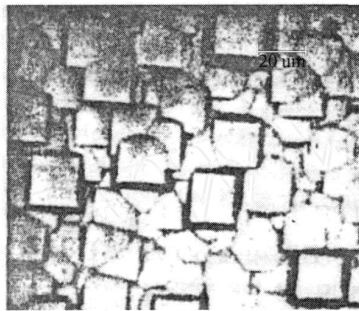


图 3 在 (100)STO 上的 PZNT 膜形貌  
Fig 3 The mophpa of PZNT film on the substrate of (100) STO

则分布剩余键的电价力提供形成晶核所需要界面能,熔体中具有与基片衬底类似结构的 PZNT 晶核,抑制六方焦绿石相的晶核出现.因此在 MgO 和 SrTiO<sub>3</sub> 为衬底的基片上没有发现焦绿石相.这种基片部分回溶抑制焦绿石相形成而促进形成钙钛矿相 PZNT 晶核的发现,对生长优质 PZNT 薄膜有十分重要的意义,可以避免固相成膜技术生长的 PZNT 膜中发现大量焦绿石相使膜的性能严重变坏的现象.使生长完整 PZNT 膜成为可能,这一发现与文献中报道的 PbO、MgO 或 ZnO 的适量加入有利于钙钛矿 PZNT 形成,而 9~10% 摩尔比的 SrTiO<sub>3</sub> 加入到 PZN 中,可以形成纯钙钛矿相的结果相一致<sup>[4]</sup>.

薄膜外延生长能否实现主要取决于成膜处固液界面的能量变化情况,在成核阶段其总自由能变通常表述为:

$$G = G_v + \gamma_{s-n} + \gamma_{n-v} - \gamma_{s-v}, \quad (1)$$

表 1 衬底材料的相关参数

Table 1 The parameters of substrate material

Substrate	structure	Crystallization type	Lattice parameter /nm	Melt point /oC
MgO	cube	NaCl	0.4216	2852
SrTiO <sub>3</sub>	Pesu cube	perovskite	0.3905	2050
LaAlO <sub>3</sub>	Pesu cube	perovskite	0.3821	2100
PZT	Pesu cube	perovskite	0.4040	~1350
PZNT	Pesu cube	perovskite	0.4047	~1268

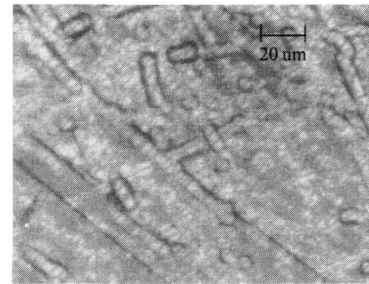


图 4 在 STO/PZT (100) 种膜上液相外延生长的 PZNT 膜形貌

Fig 4 The mophpa of PZNT film on the buffer of STO/PZT (100)

其中,  $G_v$  为体积自由能变,  $\gamma_{s-n}$  为衬底与核界面能,  $\gamma_{s-v}$  为衬底表面自由能,  $\gamma_{n-v}$  为成核界面自由能. 在初始成核阶段,  $\gamma_{n-v}$  为正值,对于总自由能的贡献最大,  $\gamma_{n-v}$  越小,总自由能越小,成核驱动力越大.成核界面能的重要部分来自于衬底表面的剩余键能.处于衬底表面原子有一些化学键没有得到饱和,存在剩余键,是表面张力的主要来源,在剩余键作用下,熔体内带相反电荷的粒子被吸附到表面附近,而被吸附粒子的价键也没有完全饱和,吸附熔体中带与之相反电荷的粒子,新的晶核开始形成.因此,衬底表面原子与熔体界面的紧密接触有助于减少成核界面能,帮助形成晶核.其程度取决于衬底界面与熔体界面结合的紧密程度以及衬底界面结构与形成晶核的晶胞结构差异程度,衬底剩余键密度越大,二者结合越紧密;衬底结构与形成的晶核结构差别越小,衬底提供的帮助就越大.表 1 列出了实验中采用的衬底材料的熔点和晶格参数,对于 LaAlO<sub>3</sub> 衬底, LaAlO<sub>3</sub> 熔点高达 2000 以上,几乎不回溶,同时 LaAlO<sub>3</sub> 的结构与 PZNT 相差较大,晶格失配度达到 5.6%, PZNT 对 La<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 的“容忍度”小,因此在这种衬底上生长薄膜衬底对晶核形成贡献极小,晶核形成几乎完全依赖于温度梯度产生的驱动力,晶粒形成属于自发成核,在膜中存在大量焦绿石相,生成的膜几乎没有外延特性.当以 MgO 或 SrTiO<sub>3</sub> 为衬底时,熔体对 MgO 有一定溶解度,而 TiO<sub>2</sub> 本身就是 PZNT

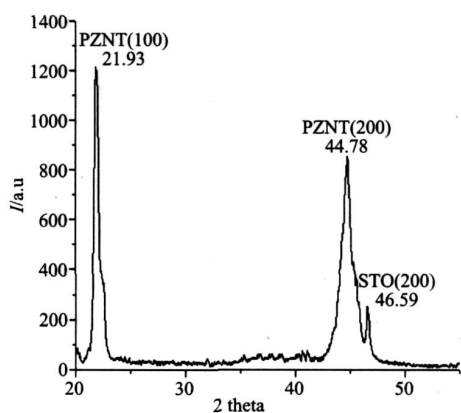


图 5 生长在 STO/PZT(100)面上的 PZNT膜的 x-射线衍射图

Fig 5 X-ray pattern of PZNT film on the buffer of STO/PZT (100)

的组分之一,熔体对  $\text{SrTiO}_3$  中的  $\text{TiO}_2$  也有一定溶解度,因而衬底晶片  $\text{MgO}$  或  $\text{SrTiO}_3$  在熔体中能够部分回溶,衬底与熔体表面紧密接触,同时 PZNT 对  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  有一定“容忍度”,衬底表面离子的剩余键有助于熔体组分离子在衬底表面聚集,形成 PZNT 晶核.而 PZT 种膜与 PZNT 结构几乎完全相同,回溶现象的影响更大,二者晶胞常数几乎相同,剩余价键的影响也越大,结果在其表面形成近乎完美的 PZNT 薄膜.这些形成的晶核受到衬底表面的剩余键的影响,而剩余键的位置和密度与衬底表面晶体结构和晶面取向有关,晶面包含的剩余键的离子数目越多,晶体结构包括晶胞常数与新形成的晶核越接近,衬底对新晶核形成的贡献就越大,衬底与膜的结合越紧密.

图 5 是生长在 PZT/STO(100)种膜上用液相外延技术生长的 PZNT91/9 膜,膜中主要成分为 PZNT,衍射峰明显尖锐,表明膜的结晶性能较好,并且表现出良好的一致性取向,与膜的形貌观察结果相一致.图中还显示出膜中有部分  $\text{SrTiO}_3$  衬底成分,是高温热扩散由衬底引入的.可能还有部分 PZT 种膜成分扩散到 PZNT 膜中,由于二者成分和晶格常数十分接近,衍射峰位置相重叠,不能观察出来.

图 6 是膜的透过光谱图,透过曲线截至于 360nm,透过谱在 360~1200nm 无明显吸收峰,表明膜在可见和近红外光区透过性能良好.最大透过率大于 73%,表明膜中非晶成分较少,散射小,膜结构致密,完整性接近于单晶.因此,这种方法生长出的 PZNT 膜可以近似认为是单晶膜,与膜的形貌观察结果相一致.

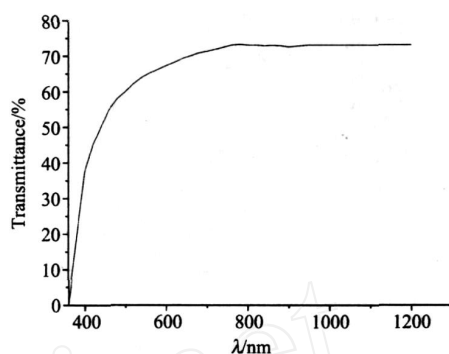


图 6 生长在 STO/PZT(100)面上的 PZNT膜的透过光谱

Fig 6 The transmittance of PZNT film on the buffer of STO/PZT (100)

### 3 结论

利用 LPE 生长技术生长了 PZNT 薄膜,研究了 LAO、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$ /PZT 衬底材料上 PZNT 膜的生长情况,基于薄膜的剩余键理论,分析了这些衬底材料对 PZNT 薄膜生长的影响.实验结果表明,衬底结构对薄膜晶核的形成有很大的影响,其结构与薄膜晶胞结构越接近,晶胞常数相差越小,影响越大.获得高质量完整 PZNT 外延膜的衬底条件为具有立方结构、晶格常数与 PZNT 尽可能接近,采用单晶面剩余键密度尽可能大,使衬底与熔体表面有足够强的作用,使定向成核得以实现,并且晶粒发育应该以层状生长方式进行,防止岛状生长晶粒出现.

### REFERENCES

- [1] Service R E Shape-changing crystals get shiftier [J], *Science*, 1997, **275**: 1878—1882
- [2] Fu H X, Cohen R E, Cohen R E Polarization rotation mechanical for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics [J], *Nature*, 2000, **403**: 281—286.
- [3] XU Jia-yue, Some key issues in the growth of relaxor ferroelectric crystal pzn[J]. *J. Chin Ceram Soc* (徐家跃,弛豫铁电晶体 PZNT 生长的几个关键问题. *硅酸盐学报*), 2004, **32** (3): 378—383.
- [4] HARADAK, HOSONO Y, YAMASHITA Y, *et al* Piezoelectric  $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_0.91\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$  single crystals with a diameter of 2 inches by the solution Bridgman method supported on the bottom of a crucible [J]. *J. Crystal Growth*, 2001, **229** (14): 294—298
- [5] Hlinka J, Kamba S, Petzelt J, *et al* Origin of the waterfall effect in phonon dispersion of relaxor perovskites [J]. *Phys Rev Letters*, 2003, **91** (10): 167602—167606
- [6] HU Xu, TAI Yun-Jian, YUAN Jun, *et al* Latest development of hybrid uncooled pyroelectric R FPA [J]. *J.*

(下转 71 页)

- [3] Nanda H., Davis L. Probabilistic template based pedestrian detection in infrared videos[C]. *IEEE Proc Intel Vehicles Symp* 2002, **1**: 15—20.
- [4] Xu Feng-Liang, Liu Xia, Fujimura K. Pedestrian detection and tracking with night vision[J]. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, 2005, **6**(1): 63—71.
- [5] Davis J, Shama V. Robust background-subtraction for person detection in thermal imagery[C]. *IEEE international workshop on object tracking and classification beyond the visible spectrum*, Washington D. C., July, 2004, **8**: 128—135.
- [6] Til Aach. Statistical model-based change detection in moving video[J]. *Signal Processing* 1993, **31**: 165—180.
- [7] Skifstad K, Jain R. Illumination independent change detection for real world image sequence [C]. *CVIP*, 1989, **46**(3): 387—399.
- [8] REN Ying, CHUA Ching-seng. Motion detection from time-varied background [J]. *International Journal of Image and Graphics*, 2002, **2**(2): 163—178.
- [9] Tsihrintzis G A, Nikias C L. Fast estimation of the parameters of alpha-stable impulsive interference using asymptotic extreme value theory [C]. *ICASSP-95*, 9-12 May 1995, **3**: 1840—1843.
- [10] MNG Ying, JIANG Jing-Jue, YANG Jian. Statistical change detection based on Cauchy distribution for visual surveillance[J]. *IET International Conference on Visual Information Engineering*, 2006: 559—564.
- [11] LI Yu-Qi, HE Pin. *The theory of probability and statistics* [M]. Beijing: National defense industry publishing company (李裕奇,何平编审. *概率论与数理统计*.北京:国防工业出版社), 2001: 130—131.
- [12] Black M J, Sapiro G, Marimont D H, et al. Robust anisotropic diffusion[J]. *IEEE transactions on image processing*, 1998, **7**(3): 421—432.
- [13] Otsu N. A threshold selection method from gray-level histograms [J]. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, 1979, **9**(1): 62—66.
- [14] Conaire C O, Cooke E, O'Connor N, et al. Background modelling in infrared and visible spectrum video for people tracking[C]. *Proceedings of the 2005 IEEE computer society conference on computer vision and pattern recognition (CVPR '05)*, 2005.

(上接 38页)

- Infrared Millim. Waves* (胡旭,太云见,袁俊,等.非制冷铁电混合式红外焦平面探测器. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(1): 22—24.
- [7] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric 92%  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  - 8%  $\text{PbTiO}_3$  [J]. *Phys Rev Letters*, 2001, **86**(17): 3891—3895.
- [8] LU Hai-Tao, CHEN Yong-Ping, LANG Ping-Zhi. Design and fabrication of micro-cantilever uncooled infrared detector [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (刘海涛,陈永平,梁平台.微悬臂梁非致冷红外探测器的研制. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(1): 22—24.
- [9] Hlinka J, Kamba S, Petzel Z. Origin of the “Waterfall” effect in phonon dispersion of relaxor perovskites[J]. *Phys Rev letters*, 2003, **91**(10): 107602-1—107602-4.