

文章编号: 1000-324X(2002)01-0117-08

溶胶 - 凝胶法 PLT 薄膜的形成与热处理温度关系研究

沈 鸽, 杜丕一

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用溶胶 - 凝胶法合成了透明溶胶和白色稳定乳浊液两种前驱体, 通过 Dip-coating 方法分别利用掺入及不掺入同配方的晶体微粉的这两种前驱体制备了 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 并通过 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 和介电常数测试等手段进行了形成特性研究和比较. 结果显示, 利用白色乳浊液前驱体制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 其最初形成钙钛矿相的温度比利用透明溶胶制备的同样薄膜的温度降低约 $40\sim 50^\circ\text{C}$; 利用透明溶胶前驱体制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜在热处理温度高到约 575°C 时, 钙钛矿相的晶格常数相应下降; 约在 525°C 热处理时, 薄膜居里温度出现在室温附近; 较高的热处理温度时, 薄膜中形成的钙钛矿相中 La 的固溶度相对较小, 反之则 La 的固溶度较高.

关 键 词: PLT 薄膜; 溶胶 - 凝胶法; 温度; 晶相形成

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

铁电薄膜是一种广泛用于微电子器件^[1]、光电子器件、集成光波导调制器件^[2,3]、空间光调制器件^[4]、红外探测器件^[5~7]、动态随机存储器^[8,9]、集成电容器件^[10,11]以及微波器件^[12]等的敏感功能薄膜材料. 利用不同的制备方法制备铁电薄膜, 其性能具有较大的差异. 然而, 利用同一种方法制备的薄膜, 不同的制备条件同样会对薄膜的形成、微结构以及薄膜的性能产生很大的影响. 譬如, 利用溶胶 - 凝胶法制备铁电薄膜, 随着热处理温度不同, 薄膜的微结构将出现很大的不同, 从而造成其性能也出现很大的差别. 通常溶胶凝胶方法合成铁电薄膜时在较高温度下热处理的样品具有良好的微结构, 但人们有时也通过引入晶种^[13]等手段来改善晶相形成环境, 达到在低温下形成优良微结构薄膜的目的, 这正是利用了薄膜的微结构、性能与薄膜的制备条件、形成温度密切相关这一点. 因而, 深入研究薄膜的形成与热处理温度之间的关系是相当必要和十分有意义的.

本文对利用溶胶 - 凝胶法合成 PLT 薄膜的形成过程及机制, 对利用含悬浮微粒的乳浊液体系或同时掺入相应晶相的 PLT 微粉晶种后引起的合成温度的变化进行了详细的研究.

2 实验

以醋酸铅 (lead acetate): $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 钛酸丁脂 (tetrabutyl titanate): $\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$, 硝酸镧 (lanthanum nitrate): $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和乙二醇甲醚 (ethylene glycol monomethyl ether): $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料配制制备薄膜用的二种前驱体. 一种为透明

收稿日期: 2001-01-12, 收到修改稿日期: 2001-03-02

基金项目: ; 国家自然科学基金 (50072023); 浙江省自然科学基金和教育部留学回国基金

作者简介: 沈 鸽 (1957-), 女, 讲师.

溶胶 (前驱体 A), 另一种为白色稳定乳浊液 (前驱体 B), 其制备流程如图 1 所示. 这两种溶液分别用于制备 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 并进行形成特性研究和比较. 薄膜通过 Dip-coating 方法并经逐层热处理分别在 $435\sim 575^\circ\text{C}$ 之间在玻璃基板上制备而成. 其中, 利用同样配比的溶胶系统制成的 PLT 晶体粉末经磨细后掺入上述溶胶体系中以研究对薄膜形成温度的影响, 掺入浓度约为 1mol%. 相应薄膜的性能则通过 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 和介电常数测试等手段进行研究.

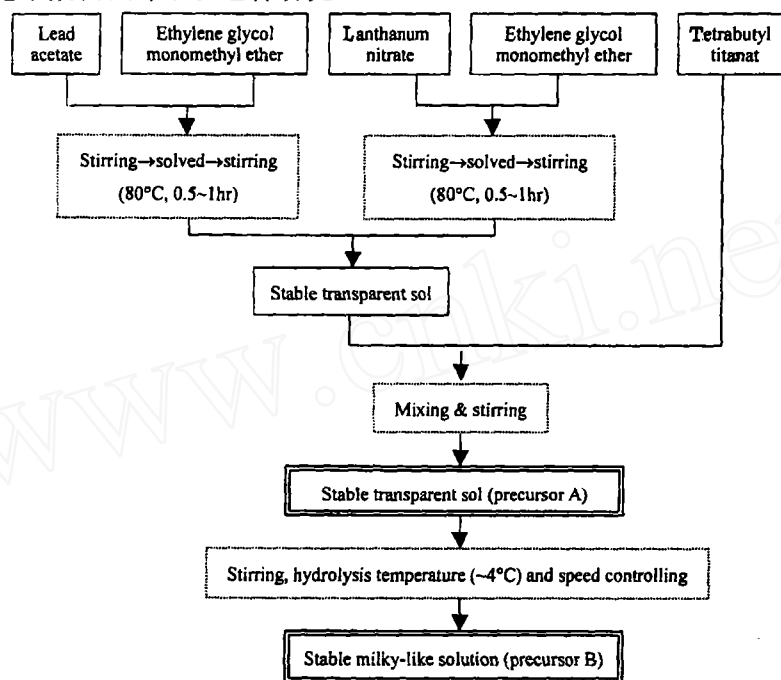


图 1 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 溶胶的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ sol precursors

3 结果

图 2 为利用不同前驱体 A 和 B, 并经不同温度热处理的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的 SEM 形貌图. 其中图 2(a) 和 (b) 分别为利用稳定透明溶胶 (前驱体 A) 和稳定白色乳浊液 (前驱体 B) 制备的薄膜经 150°C 下对有机物进行分解处理后的微观形貌, 前者微观结构较为均匀, 无明显颗粒状物质存在, 后者则约有 $100\sim 200\text{nm}$ 的颗粒状物质均匀分布其中, 图 2(c) 描述了利用在前驱体 B 溶液中掺入具有相同配方的晶体微粉后制备的薄膜并经 435°C 热处理后的形貌, 可见该薄膜中出现了较大尺度上的大面积 “Rosette” 状微结构形态.

图 3 描述了利用前驱体 A 和 B 制备并经不同温度热处理后的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的 XRD 谱. 其中谱线 (a) 为稳定乳浊液中掺入同组成的晶体微粉后制备的薄膜在 435°C 热处理后的 XRD 曲线, 谱线 (b) 为不掺晶体微粉的稳定乳浊液在相同的条件下制备薄膜的 XRD 曲线, 谱线 (c) 则表示不掺微粉的稳定透明溶胶体系在上述条件下制备薄膜的 XRD 曲线, 而曲线 (d) 给出了稳定透明溶胶体系掺微粉后制备的薄膜并在 150°C 处理后的 XRD 谱线. 其中谱线 (a) 和 (b) 中分别有钙钛矿相的峰 (Pe) 出现, 且 (a) 中的峰强度要远大于 (b) 中峰的强度. 此外, 伴随着钙钛矿相的峰, 还存在有焦绿石相的峰 (Py) 的出现; 谱线 (c) 和 (d) 中则有焦绿石相的峰出现而未见钙钛矿相的峰.

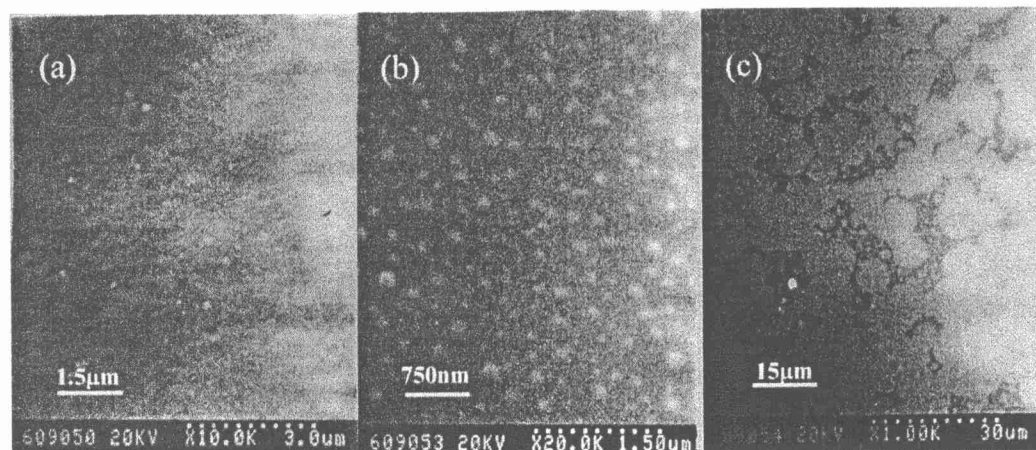


图 2 不同溶胶体系及不同热处理温度下 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM morphologies of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin films prepared with and calcined at (a) transparency precursor without micro powder addition, 150°C, (b) milky precursor without micro powder addition, 150°C and (c) milky precursor with micro powder addition, 435°C

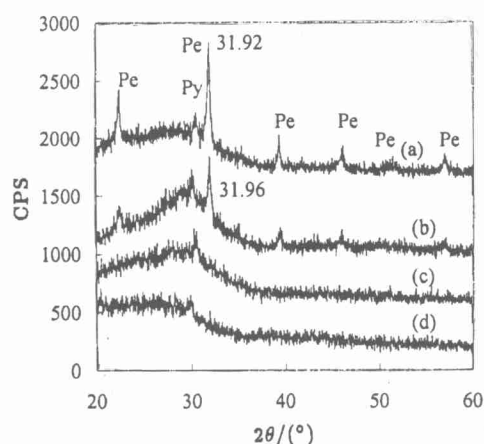


图 3 不同溶胶体系及不同热处理温度下 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin films prepared with and calcined at (a) milky precursor with micro powder addition, 435°C, (b) milky precursor without micro powder addition, 435°C, (c) transparency precursor without micro powder addition, 435°C, (d) transparency precursor with micro powder addition, 150°C

图 4 为利用稳定透明溶胶体系制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜在 435~575°C 之间热处理后的 XRD 谱线, 在 435°C 处理后未见钙钛矿相的峰出现, 而在 475、

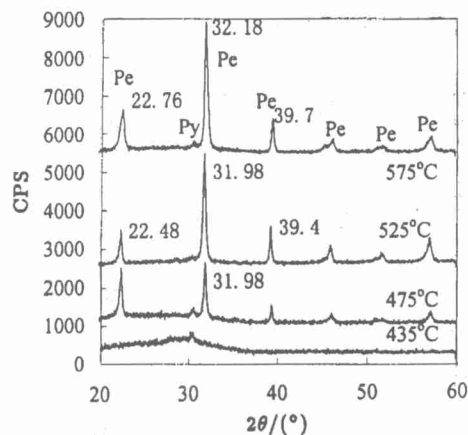


图 4 稳定透明溶胶体系制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜在不同温度热处理后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin films prepared with a transparency precursor and calcined at different temperatures

525 和 575°C 的谱线中见到了钙钛矿相峰, 且随温度升高, 钙钛矿相的含量逐步增加. 再考察谱线中最强峰的峰位值, 575°C 处理后的样品, 其 $2\theta = 32.18^\circ$, 而 525 和 475°C 等较低温度下处理的样品则该峰位值为 $2\theta = 31.98^\circ$, 比前者略小. 最后分析在 2θ 约为 46° 处的峰, 在低温的 475°C 处理后的样品中, 该峰为单一峰, 在较高的 525°C 时处理的样品中, 该峰

开始分裂,而在更高的 575°C 时该峰已经明显地分裂成为两个峰,也即随着温度的升高,该峰从低温的单峰向高温的双峰转变.

图 5 和 6 为利用透明溶胶体系的先驱体 A 制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜分别在不同热处理温度和不同频率作用下的归一化介电常数随作用频率和随热处理温度的变化规律. 其中是将最高介电常数取为 1, 而将最低介电常数取为 0 时的曲线. 从图 5 可以看出在 $< 10^4 \text{ Hz}$ 频率作用下, 经不同温度热处理后的样品均有相对高的介电常数, 在频率 $> 10^5 \text{ Hz}$ 后, 其介电常数则较低, 而在频率处于 $10^4 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 之间时, 样品的介电常数则随频率从 $10^4 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 变化而线性下降, 其变化规律与热处理温度的关系都不大. 图 6 则描述了不同频率作用下, 样品的介电常数在约 525°C 时有最高值, 在高于或低于 525°C 热处理的样品, 其介电常数都相应减小, 且随远离 525°C 而逐渐下降, 在样品显示高介电常数的作用频率范围内 (即作用频率相对较低时), 这种变化规律尤为明显.

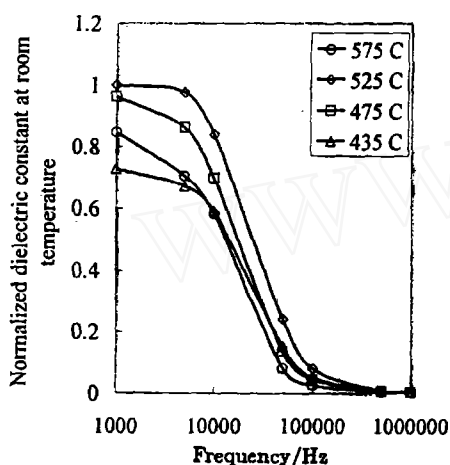


图 5 不同温度热处理后 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的归一化室温介电常数随频率的变化
Fig. 5 Plots of normalized room temperature dielectric constant of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin films calcined at different temperatures as a function of applied frequencies

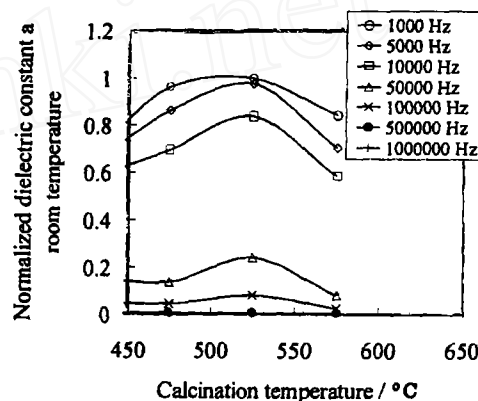


图 6 不同频率作用下 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜的归一化室温介电常数随热处理温度的变化
Fig. 6 Plots of normalized room temperature dielectric constant of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin films measured through different frequencies as a function of calcination temperatures

4 讨论

4.1 薄膜形成温度与先驱体原料间的关系

分析图 2(a)、(b) 可以发现, 分别以稳定透明溶胶和稳定白色乳浊液为先驱体制备的薄膜, 实际上在早期阶段就有所不同. 以乳浊液制备的薄膜中, 在只进行过低温 (150°C) 热处理的早期阶段已经有明显的颗粒状物质存在 (图 2(b)), 而用透明溶胶体系制备的薄膜在相同处理条件下则呈均匀状态 (图 2(a)). 可见, 颗粒状物质的出现应该与乳浊液中的悬浮粒子相对应. 从图 2(c) 还可以发现, 由掺入了相同组分的钙钛矿晶相微粉的乳浊液先驱体制备的薄膜, 在约 435°C 热处理后已经出现了大量的所谓 “Rosette” 结构, 根据目前对利用 sol-gel 法制备的铁电薄膜材料的认识, 这种微结构形貌的出现实际上可以认为薄膜已经开始从原来的非晶状态向晶态转变. 或者说, 这时所制备的铁电薄膜已经开始形成. 图 3 中薄

膜的 XRD 谱线正说明了这一点, 其中利用已形成乳浊液的体系, 或同时在这种乳浊液中掺入相应晶相的微粉以后的体系作为镀膜原料制备的薄膜 (谱线 b 和 a), 在 435°C 下热处理时都形成了钙钛矿相. 而且, 在同时掺有微粉的体系中形成钙钛矿相的含量要比不掺微粉的体系中形成的更高. 而利用稳定透明溶胶制备的薄膜, 尽管也在 435°C 热处理, 但未见钙钛矿相 (Pe) 出现, 仅出现焦绿石相 (Py) 的峰 (谱线 c). 以此与谱线 (b) 相比较, 可知它们间的差别仅因为使用了不同的前驱体溶液, 与图 2(a) 和 (b) 的结果相对应. 这说明在溶胶体系中若控制使形成极微小的悬浮颗粒, 这种悬浮颗粒物极有可能已经偏析出了相应的钙钛矿相组态, 因而在薄膜中钙钛矿相的形成温度大大降低了, 也即薄膜形成时大大减少了在均匀溶胶体系中形成相应钙钛矿相时至少需要提供的使原子从原来的无序均匀分布位置向形成一定组成比的聚集形态迁移的迁移能, 只需提供晶体原位烧结长大所需要的能量. 而且, 在同时掺有微粉的体系中, 除上述原因外还伴随有晶相诱导引起异相成核使晶体长大的作用, 这已经有所报道^[13]. 所以在掺微粉的这种乳浊液系统中, 同样热处理条件下析出的晶体更多, 也即开始形成晶相的温度可以更低. 比较不掺微粉且由透明的溶胶体系制备的薄膜 (图 4 谱线 “ 475°C ”), 其相应的晶体含量约出现在热处理温度为 475°C 左右, 这说明利用已形成乳浊悬浮颗粒并掺入晶体微粉的体系制备的薄膜大约可以使钙钛矿相开始形成的温度比直接利用透明溶胶体系制备的薄膜降低 40°C 左右.

4.2 薄膜性能与热处理温度间的内在联系

根据图 4 所示, 利用稳定透明溶胶体系制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 在较高温度 (575°C) 热处理时, 相对于较低温度热处理 (如 525°C , 475°C) 的样品, 其 X 射线出现向 2θ 值增大的方向偏移. 这种偏移实际上与制备薄膜样品时所使用的基板性质相关, 譬如当基板的热膨胀特性与薄膜不匹配时, 基板的热膨胀系数较薄膜样品的大, 那么在较高温度下热处理形成薄膜后, 随着样品温度不断地下降至室温, 薄膜就会受到更大的压应力, 使束缚在基板上的薄膜晶格结构产生畸变, 晶格常数由于受压较严重而有较大的减小; 反之, 在较低的温度下热处理时, 这种由基板热膨胀而引起的膜层在室温时所受的压应力则相应较小. 从图 4 中薄膜的 XRD 谱线看, 也就可以理解在 575°C 热处理的样品的 2θ 值为较大的 32.18° , 而 525°C 及 475°C 等较低的热处理温度样品的 2θ 值则为较小的 31.98° . 但是不管热处理温度如何, 当基板与薄膜的膨胀系数不匹配时, 薄膜样品通常会受到基板对其束缚的影响, 也即尽管在较低温度下热处理, 薄膜的晶格常数仍不会与完全不受束缚的同样材料相同. 可以比较图 7 给出的用相同溶胶体系 (前驱体 A) 制备并在 850°C 热处理后的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 粉末样品 XRD 谱线, 其钙钛矿相的晶型与图 4 所示薄膜的相一致, 只是晶体含量明显提高, 然而其最强峰的峰位值比较低温度处理的薄膜样品所示值还要低, 仅为 $2\theta = 31.84^{\circ}$. 由此可见, 不受束缚的粉末样品, 其晶格常数最大, 而在玻璃基板上制备的薄膜, 受基板较大热膨胀的作用, 当热处理温度相对越高时, 冷却到室温后薄膜所受到的压应力也越大, 因而薄膜样品的晶格常数相对就越小; 反之, 由于热处理温度低, 室温样品受基板的压缩应力作用也小, 因而其钙钛矿相的晶格常数也更接近于相应的粉末中钙钛矿相的晶格常数.

另一方面, 从图 4 已经看出, 热处理温度约从 525°C 开始, 在 $45^{\circ} < 2\theta < 46^{\circ}$ 范围的钙钛矿相峰随温度升高而出现双峰. 出现这种情况有两种可能性, 一种可能是热处理温度低, 晶粒发育不够完全, 使一些衍射峰无法被检出; 另一种情况则可能是峰出现了分裂. 这种分裂则表示了晶相由立方相转变成了四方相. 实际上, 从图 5、6 中可明显地看出, 在约 525°C 下热处理样品的介电常数确为最大, 随着样品热处理温度高于和低于 525°C , 其介电常数值明显下降. 介电常数在这里呈现极值的行为正是居里温度在这个样品中出现的一个

信号,这也说明了正是 525°C 下热处理样品在室温下其晶相由立方相转变成了四方相而引起在谱线上开始出现峰的分裂.因而可知,在 525°C 以下热处理后得到的样品其钙钛矿晶型在室温时以立方相为主,在 525°C 以上热处理得到的样品,在室温时以四方相为主.考虑到转变温度即为薄膜的居里温度,也即样品的居里温度随热处理温度的升高而升高,再则图 4 给出的为室温 XRD 值,因而可知,约在 525°C 热处理下的样品的居里点温度应在室温附近.而对低于或高于 525°C 热处理的薄膜,在室温时则分别处于立方相和四方相的晶体结构状态,并未处于这两种结构的转变点,也即室温并不是这些薄膜的居里温度.这一点反过来同样也可以从图 5、6 中不同热处理温度下样品的室温归一化相对介电常数得到证实.考虑在约 525°C 热处理后的样品在室温时出现居里点,那么通过对在这一温度附近进行了热处理的样品室温介电常数的测定,应该得到在 525°C 附近时其介电常数会出现峰值这一结论.

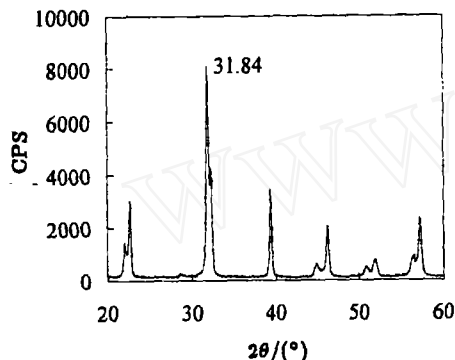


图 7 850°C 热处理的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 粉末衍射图

Fig. 7 XRD pattern of $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ powder calcined at 850°C

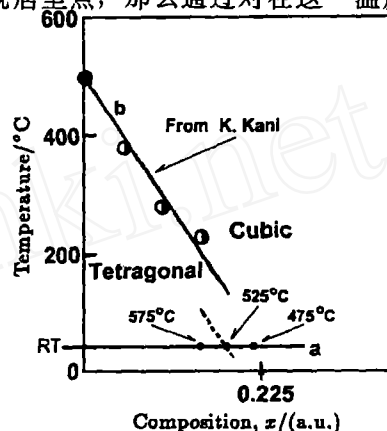


图 8 不同热处理温度下 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 薄膜的室温晶相形成与组成 x 关系的示意图

Fig. 8 Relationship between phase formation at room temperature and composition (x) in $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ thin film calcined at different temperatures

这种在高温热处理后容易得到在室温下结构为四方相钙钛矿的薄膜,低热处理后容易得到在室温下结构为立方相钙钛矿的薄膜的现象,实际上应该与固溶体中固溶钨的固溶度有关.由于实验中,样品的摩尔配比为 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ (即 $\text{Pb}:\text{La}:\text{Ti}:\text{O}=0.9:0.15:1:3$),这一配比与通式 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 比较,可见并非为一个标准配方,也即有 Pb 过量或 La 过量的可能.或者说相当于 x 取的是一个可变值,在一定范围内选取不同 x 值时,有时可认为是 Pb 过量的配方,有时又可认为是 La 过量的配方.在此, x 可以在 0.1~0.225 之间变化,若考虑 $x=0.1$ 时,即为 La 过量了 0.084 摩尔,这时 Pb 不过量;若考虑 $x=0.225$ 时,实际表示 Pb 过量了 0.125 摩尔,而 La 不过量.当 x 由 0.1~0.225 变化时, Pb 和 La 的过量值分别由小到大和由大到小地连续改变.这种 Pb 和 La 的过量情况归结在表 1 中.另一方面,研究工作中,考虑到 sol-gel 技术制备薄膜的独特性,即晶相是从薄膜初始的无序状态基质中形成的,并且研究中所控制的热处理温度范围也不至于使薄膜全部由非晶态转变为晶态,因而这里过量的元素实际上可以是滞留于非晶态基质中的,并非一定按过量组成配比而进入晶格.所以,这儿的组成设计中给出的这个具有可变取值范围的 x 值,其实是给薄膜提供了一种特殊的晶体形成条件,也即根据不同的热处理温度,允许薄膜在从非晶态向晶态转变时自由地选择所确定温度下的最佳固溶度,以此可以真实地观察到这种薄膜在形成过

程中晶体固溶度随温度的变化情况. 根据 Kani 的结果^[14], 参见图 8, 我们已知对按通式 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 进行正常组成配比的系统, 随着 x 值的减小, PLT 薄膜的居里温度逐渐升高, 如曲线 b 所示, 这条晶相分界线也就是居里点随组成和样品温度的变化曲线. 而在本实验中, 其实验点是落在“组成—样品温度”图中的线 a 上, 也即所有样品的温度都处在室温状态, 利用图 4 的结果可以看出, 随着热处理温度升高, 试样以四方相出现, 说明居里温度随之升高, 比较 Kani 的报道, 这相当于 PLT 的组成向 x 减小的方向发生了偏移; 而随热处理温度下降, 薄膜的居里温度也随之降低, 相当于 PLT 的组成向 x 增大的方向发生了移动. 这种组成发生相应变化的行为, 表明了在高温度下更容易使 PLT 固溶体中 La 的固溶度下降, 而在较低温度处理时, La 的固溶度则升高. 这可能与高温时 La 原子的动能相对比较大有关, 因为, 未固溶 La 时钙钛矿结构的稳定原始组成在此应该为 PbTiO_3 , 尽管这种结构本身具有固溶 La 的特性, 但由于温度较高, 置换在 Pb 位置上的 La 也会处于相对不稳定的状态. 相对于温度较低的情况来看 La 脱离 Pb 原子所在位置的几率也就会大大增加, 使 La 的固溶度出现下降. 可见, 热处理温度越高必然 La 的固溶度越低, 而热处理温度低则 La 的固溶度就增高.

表 1 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜系统中 Pb 和 La 与通式 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 相比下的过量情况对照表
Table 1 Comparison between extra contents of Pb and La in $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ thin film in reference to composition of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$

x	General formula $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$	Extra composition referred to $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_3$
0.10	$\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.066}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_0\text{La}_{0.084}\text{O}_{0.125}$
0.15	$\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{0.125}$
0.20	$\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.133}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0.1}\text{La}_{0.017}\text{O}_{0.125}$
0.225	$\text{Pb}_{0.775}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0.125}\text{La}_0\text{O}_{0.125}$

对图 8 进行进一步的分析, 在 a 线上的 1、2、3 三个点分别代表了 575、525 和 475°C 三种热处理温度下的示意组成点位置, 可见在不同温度下热处理的样品, 室温下是处于不同晶相区, 而低温处理的样品 (相当于取较大的 x 值) 在室温下以立方相出现. 另一方面, 由于实验中 x 的最大值可为 0.225, 低温处理样品的组成 x 应该不会 >0.225 , 也即最多 x 趋近于 0.225. 比较 Kani 的结果中, 若同样考虑处于室温条件下, 本实验中样品的室温居里点有向 x 值减小方向移动的趋势. 如图 8 箭头所示, 室温居里点应该移到了虚线与室温线 a 的交点处, 也即室温居里点出现在 La 的固溶量为: La 和 Pb 的摩尔比在 $M_{\text{La}}/M_{\text{Pb}} < 0.1935$ (即 $x < 0.225$) 时, 而且需保证热处理温度在 525°C 附近. 虚线的右侧为立方相区, 左侧则为四方相区.

5 结论

以玻璃为基板, ITO 作为电极, 用 sol-gel 方法, 并利用已形成悬浮颗粒的白色乳浊液体系或在其中同时掺入相同晶相的微粉的系统制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 其最初形成钙钛矿相的温度大约在 435°C, 比利用相同的稳定透明且不掺微粉的溶胶系统制备的同样薄膜开始形成钙钛矿相的温度降低约 40~50°C. 利用稳定透明的溶胶系统制备的 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 薄膜, 当热处理温度高到约 575°C 时, 受基板的压应力作用, 薄膜中钙钛矿相的峰位出现位移, 其晶格常数相应下降; 薄膜的居里温度与制备时热处理温度有关, 约在 525°C 热处理

时, 其居里温度出现在室温附近; 薄膜固溶 La 的固溶度与形成薄膜时的温度有关, 至少在 435~575°C 温度范围内, 较高的热处理温度时, 形成的钙钛矿相中 La 的固溶度相对较小, 较低的热处理温度时, 则 La 的固溶度较高; 薄膜的室温居里点出现在 La 的固溶量为 La 和 Pb 的摩尔比在 $M_{La}/M_{Pb} < 0.1935$ 时.

参考文献

- [1] Scott J F, Pazdearauju C A, McMillan L D, et al. *Ferroelectrics*, 1992, **133**: 47-60.
- [2] Wegner A B, Brueck S R J, WU A Y. *Ferroelectrics*, 1991, **116**: 195-204.
- [3] Kawaguchi T, Adachi H, Setsune K, et al. *Appl. Opt.*, 1984, **23**: 2187-2191.
- [4] Haertling G H. *J. Vac. Sci. Tech., A*, 1991, **9**: 413-420.
- [5] Takayama R, Tomita Y, Ijima K, et al. *Ferroelectrics*, 1991, **118**: 325-342.
- [6] Okuyama M, Togami Y, Hamakawa Y, et al. *IEEE Trans. ED.*, 1991, **38**: 1145-1151.
- [7] Schubring N W, Mantese J V, Micheal A L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68** (11): 1778-1781.
- [8] Koyama K, et al. *IEEE IEDM.*, 1991, **91**: 823-829.
- [9] Larsen P K, Cuppens R, Spierings G A C M. *Ferroelectrics*, 1992, **128**: 265-292.
- [10] Baument B A, Chang L-H, Matsuda A T, et al. *J. Mater. Res.*, 1998, **13** (1): 197-204.
- [11] Catalan A B, Chang S-C, Poisson R J, et al. *J. Mater. Res.*, 1998, **13** (6): 1548-1552.
- [12] Babbitt R W, et al. *J. Microwave*, 1992, **35**: 63-69.
- [13] Wu A. Vilarinho P M, Salvado I M M, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1998, **33** (1): 59-68.
- [14] Kani K, Murakami H, Matari K, et al. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1992, **11**: 1605-1607.

Relationship between Phase Formation and Calcination Temperature of Sol-Gel Derived PLT Thin Film

SHEN Ge, DU Pi-Yi

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

Abstract: Two kinds of precursors, being transparency and milky in status respectively, were prepared. Thin films of $Pb_{0.9}La_{0.15}TiO_3$ were coated on glass substrates with the two precursors added with or without crystallite nano powders of $Pb_{0.9}La_{0.15}TiO_3$ respectively by dip-coating methods. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and dielectric spectroscopy were respectively used to observe the morphology, phase status and dielectric constant of the films. In conclusion, the initial temperature of forming the perovskite phase of $Pb_{0.9}La_{0.15}TiO_3$ thin film derived from the milky precursor is 40~50°C lower than that from transparency precursor. On the other hand, crystal lattice of the perovskite phase of the film derived from the transparency precursor decreases while the calcination temperature is in high level of about 550°C and up. The Curie point is near room temperature when the film is calcined at about 525°C. And the solid solubility of La in the perovskite phase decreases with increasing the calcination temperature of the film, and vice versa.

Key words PLT thin film, sol-gel, calcination temperature, phase formation