

前驱体溶剂对铅基反铁电厚膜介电性能的影响

王 静, 耿文平, 张亚婷, 丑修建, 张文栋

(中北大学 电子与计算机科学技术学院, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 采用 sol-gel 工艺制备了 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 反铁电厚膜材料, 研究了不同前驱体溶剂 (乙酸和乙二醇乙醚) 对反铁电厚膜介电性能的影响。结果表明: 由乙二醇乙醚作为前驱体溶剂制备的反铁电厚膜材料, 在室温下反铁电态稳定, 其 AFE-FE 相的相变电场强度为 $184.05 \times 10^3 \text{ V/cm}$, FE-AFE 相的相变电场强度为 $68.24 \times 10^3 \text{ V/cm}$, 饱和极化强度为 $88.8 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ 。

关键词: sol-gel 工艺; 前驱体溶剂; 反铁电厚膜; 介电性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2010) 09-0009-04

Effects of precursor solvent on the dielectric properties of lead-based antiferroelectric thick films

WANG Jing, GENG Wenping, ZHANG Yating, CHOU Xiujuan, ZHANG Wendong

(College of Electronics and Computer Science and Technology, North University of China, Key Laboratory of

Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films were fabricated via the sol-gel process. The effects of precursor solvent (acetic acid and 2-ethoxyethanol) on the dielectric properties of the $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films were studied. The results show that the $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ antiferroelectric thick films obtained by employing 2-ethoxyethanol as the precursor solvent show a stable antiferroelectric state at room temperature, while their saturated polarization is $88.8 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ and the fields for their AFE-FE and FE-AFE phase transition are $184.05 \times 10^3 \text{ V/cm}$ and $68.24 \times 10^3 \text{ V/cm}$, respectively.

Key words: sol-gel process; precursor solvent; antiferroelectric thick film; dielectric property

反铁电材料由于其奇异的相变行为和潜在的应用前景, 而备受研究者的青睐。反铁电材料在反铁电态 (AFE) 转变为铁电态 (FE) 的相界附近, 具有丰富的结构相, 在外加电场的作用下, 反铁电材料的这种场致应变效应所产生的应变变量可高达 0.8% 以上, 在很大程度上优于压电材料的逆压电效应^[1-2], Xu 等^[3]研究了 La 或 Nb 掺杂优化的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 反铁电薄膜和厚膜材料的相变应变变量可分别达到 0.42% 和 0.48%。因此反铁电厚膜材料, 在微器件制造方面有着广泛的应用前景。同时, 反铁电体在外场作用下发生 AFE-FE 相变, 相邻子晶格偶极子发生旋转极化, 形成电流。Xu 等^[4]对 PLZST 反铁电薄膜的研究发现, 在 AFE-FE 相变过程中产生的瞬时最大电流密度为 $9\ 400 \text{ A/cm}^2$ 。相应地, 在 FE-AFE 相变

过程中, 偶极子发生退极化, 形成反向电流。由于反铁电体发生 AFE-FE 与 FE-AFE 相变的过程极短 (ns 级), 所以在极化与退极化过程中产生的电流具有瞬时性, 而且电流密度极大。因此, 利用反铁电材料的这种电场诱导的相变应变效应和脉冲电流效应, 实现反铁电材料与 MEMS 技术的集成, 将为高灵敏度、大位移量微执行器的设计和开发提供一种新的思路。

基于 sol-gel 工艺制备的铅钛酸铅基反铁电材料, 在硅基衬底上易实现异质集成制造, 其与 MEMS 工艺相兼容。通过选择适当的工艺过程, 来制备均匀、致密的厚膜是实现优异性能铅钛酸铅基反铁电材料的一条重要途径。sol-gel 工艺制备厚薄膜材料是一个十分复杂的物理及化学过程, 均匀、稳定溶

收稿日期: 2010-07-10 通讯作者: 丑修建

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 60806039); 山西省基础研究计划青年科技研究基金资助项目 (No. 2010021023-6)

作者简介: 丑修建 (1979-), 男, 湖北咸宁人, 副教授, 博士, 主要从事信息功能材料与器件研究, E-mail: chouxijian@nuc.edu.cn ;

王静 (1984-), 女, 河北保定人, 研究生, 研究方向为功能材料测试分析, E-mail: wangjing20092008@yahoo.cn。

胶的制备是获得高品质厚薄膜材料的技术关键，膜材料性能的好坏，很大程度上依赖于 sol-gel 工艺参数的选择。影响 sol-gel 工艺的因素主要有：溶剂的选择、催化剂的选择、络合剂的选择、干燥控制剂的选择等。其中，溶剂的选择是制备稳定胶体的基础，一般遵循“相似相溶”原则，还应考虑多组分溶质之间的相互作用；而且对其制备结构致密、结晶完全的厚薄膜具有极大的影响^[5-10]。

笔者主要针对 sol-gel 工艺不同前驱体溶剂选择对厚薄膜制备的影响规律，选择乙酸和乙二醇乙醚两种不同前驱体溶剂制备 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ （以下简称 PLZT）反铁电厚膜，对比研究了不同前驱体溶剂对锆钛酸铅基反铁电厚膜的显微结构和介电性能影响。

1 实验

实验选用美国 Aldrich 公司生产的 $\text{La}(\text{CHCOO})_3$ （99.9%，AR）、 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ （97.0%，AR）、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ （70.0%，AR）和上海国药集团生产的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （99.5%，AR）、 CH_3COOH （99.5%，AR）、 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ （99.0%，AR）、 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ （85.0%，AR）和 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ （99.0%，AR）为主要化学原料。根据 sol-gel 工艺路线，按照 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 化学计量比配料，乙酸、乙二醇乙醚为前驱体溶剂、乳酸为稳定剂、乙二醇为干燥控制剂。不同前驱体溶剂制备的 PLZT 反铁电厚膜（以下简称 AFE 厚膜样品或样品）的工艺流程如图 1 所示。

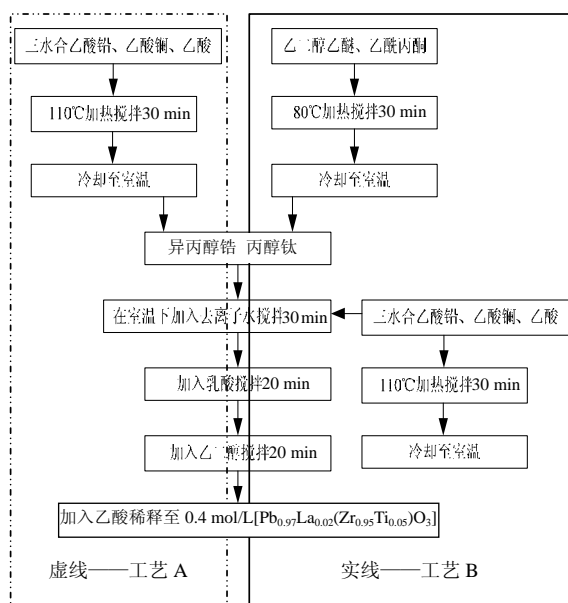


图 1 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的工艺流程图
Fig.1 Process flow diagrams of the AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

选用乙酸作为前驱体溶剂的胶体制备工艺如图 1 虚线框中所示（简称工艺 A），即将准确称量的乙酸铅、乙酸铜、乙酸置于烧杯中，加热搅拌，然后冷却至室温，其后依次准确加入一定量的异丙醇锆及丙醇钛，同时加入一定量的去离子水（水与铅的摩尔比为 30:1），继续在室温下搅拌，然后依次加入乳酸、乙二醇后搅拌，最后用乙酸将胶体稀释至 0.4 mol/L。选用乙二醇乙醚作为前驱体溶剂的胶体制备工艺如图 1 实线框所示（简称工艺 B），先将乙二醇乙醚、乙酰丙酮加热搅拌，然后依次加入异丙醇锆及丙醇钛，同时加入一定量的去离子水，然后将已经搅拌好的乙酸铅、乙酸铜倒入其中，其后工艺与乙酸作为前驱体溶剂的一致。

两种胶体的制备工艺，仅是前驱体溶剂不同，其热处理工艺、退火温度及测试手段完全相同。采用中国科学院生产的可调甩胶机（KW—4A 型）制备 PLZT 厚膜，甩胶机转速为 3 000 r/min，时间为 20 s。热处理工艺分两个阶段，温度分别为 300 °C，10 min；600 °C，10 min，重复甩胶至所需厚度，最后在 700 °C 退火 30 min。

分别采用本原公司 CSPM—5500 原子力显微镜（AFM）和德国 Bruker 公司 D8 Advanced X 射线衍射仪（XRD）分析反铁电厚膜样品的表面形貌和相结构。为了测试样品的介电性能，在反铁电厚膜样品上表面沉积圆形 Au 电极，直径为 0.5 mm，厚度为 200 nm。采用安捷伦公司 HP—4284 型 LCR 阻抗分析仪测试样品的介电温谱和相变电流。采用 RT600 铁电测试系统测试样品的 $P-E$ 特性。

2 结果与讨论

2.1 AFM 分析

不同前驱体溶剂制备溶胶后制得的反铁电厚膜样品的 AFM 照片如图 2 所示。其反铁电材料 PLZT 的厚度约为 2 μm 。由图 2（I）可以看出，由乙酸为前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的表面粗糙度为 3.54 nm，而图 2（II）所示的由乙二醇乙醚为前驱体溶剂制备的样品的表面粗糙度为 3.06 nm。可见在相同热处理温度条件下，乙二醇乙醚作为溶剂制备的样品晶粒生长均匀，结构致密，表面粗糙度小。

2.2 XRD 分析

不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品在相同热处理后的 XRD 谱，如图 3 所示。从图 3 可以看出，厚膜均呈多晶钙钛矿结构，无其他杂相生成^[11-13]。由图 3（工艺 A）可知，其反铁电厚膜样品在（111）晶面具有择优取向。工艺 A 制备的样品与工艺 B 相

比其衍射峰较强，结晶度比较好，这与 AFM 的分析结果相一致。

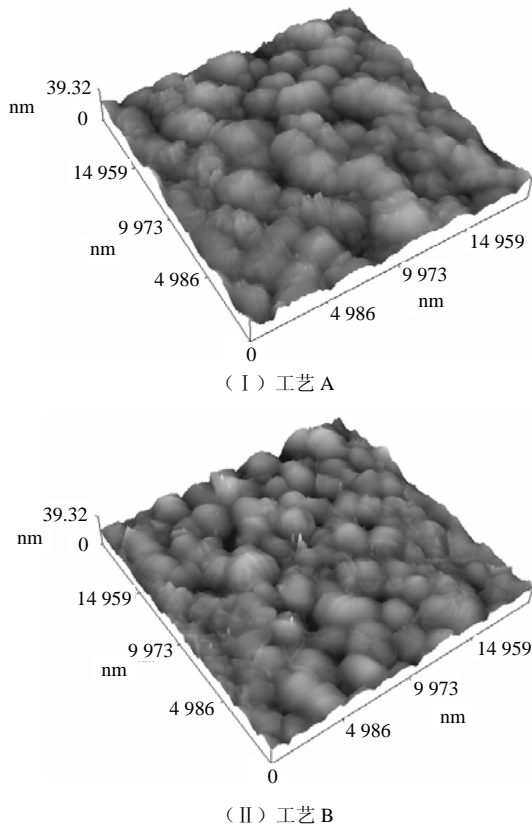


图 2 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的 AFM 照片
Fig.2 AFM photos of AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

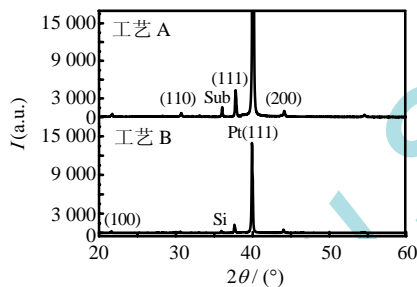


图 3 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

2.3 介电性能分析

图 4 给出了反铁电厚膜样品在室温下的 $P-E$ 曲线，测试频率为 1 kHz。由图 4 可以看到，反铁电厚膜样品在外加电场作用下呈现明显的双电滞回线，发生在 AFE-FE 相之间的变化是逐渐完成的。由图 (A) 所示，反铁电厚膜样品由 AFE-FE 的相变电场强度 E 为 $169.05 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ，由 FE-AFE 的相变电场强度为 $77.20 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ，饱和极化强度 P 为 $76.72 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ ；由图 (B) 所示，反铁电厚膜样品由 AFE-FE 的相变电场强度为 $184.74 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ，由 FE-AFE 的相变电场强度为 $68.24 \times 10^3 \text{ V/cm}$ ，饱和极化强度为 $88.80 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ 。与图 (A) 相比，工艺 B

制备的反铁电厚膜晶粒比较小，结构较致密。所以工艺 B 制备的反铁电厚膜的相变电场强度有所增加，电滞宽度相对比较宽，反铁电性能相对稳定。

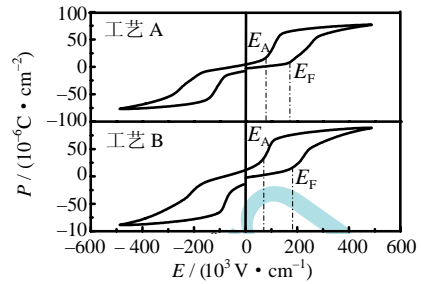


图 4 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的 $P-E$ 曲线
Fig.4 $P-E$ curves of AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

2.4 温谱分析

制备的反铁电厚膜样品的 ϵ_r-t 曲线如图 5 所示，测试频率为 1 kHz。从图 5 可以看到：随着温度的升高，样品发生了 AFE-PE 相变，反铁电厚膜样品在无外电场的情况下，由于其发生 AFE-FE 和 FE-AFE 相变的温度区域相近，其相变峰发生叠加效应。从而在宏观上只能观察到一个相变峰。由图 5 可知，反铁电厚膜样品的相变温度分别为 $133.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $138.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ，由于工艺 B 制备的样品结构比较致密，颗粒较小，所以相变温度相对比较高。而相变温度与其成膜质量有非常密切的关系。

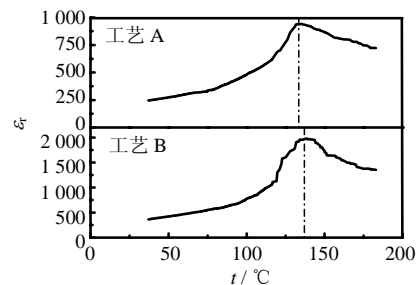


图 5 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的 ϵ_r-t 曲线
Fig.5 ϵ_r-t curves of AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

2.5 AFE 厚膜样品的电流变化过程分析

图 6 给出了不同前驱体溶剂制备的反铁电 (AFE) 厚膜样品的 $J-E$ 曲线，外加电场工作方式为： $0 \rightarrow E_{\text{max}} \rightarrow -E_{\text{max}} \rightarrow 0$ ，测试延迟时间为 1 s。在外加电场作用下，在发生 AFE-FE 相变过程中，相邻子晶格偶极子沿外加电场方向发生旋转极化，方向与外加电场趋于一致，在宏观上表现为电荷沿电场方向移动，形成电流；在发生 FE-AFE 相变过程中，当外加电场强度小于某一特定值时，偶极子发生退极化，相邻子晶格回落到方向相反的低能量状态，同样在宏观上形成电流，但方向与 AFE-FE 相变过程中产生的电流相反。由于反铁电体发生 AFE-FE 与 FE-AFE 相变的过程极短 (ns 级)，所以在极化与退极化过程

中产生的电流具有瞬时性, 而且电流密度极大。

图6中 $J-E$ 曲线均呈现明显的 AFE-FE 及 FE-AFE 相变电流峰。在发生 AFE-FE 相变过程中, 相变电流同漏电流方向相同, 且相变电流大于漏电流, 因而在此过程出现电流极大值; 在 FE-AFE 相变过程中, 相变电流方向与漏电流相反, 且相变电流大于漏电流, 因而在此过程中也形成了反向电流的极大值。同时, 这一极大值小于 AFE-FE 相变过程中形成的极大值。由图6(工艺A)和(工艺B)看出, 反铁电厚膜样品所产生的最大电流密度分别为 $4.37 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 和 $1.46 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。由图2样品的 AFM 照片可知, 乙二醇乙醚作为前驱体溶剂制备的反铁电厚膜的晶粒比较小、结构较致密。反铁电材料的瞬时相变电流与其成膜质量有着非常密切的联系。成膜质量越好, 其相变电流越大。

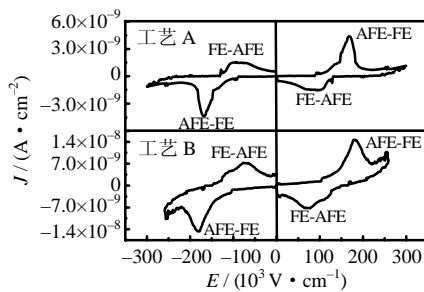


图6 不同前驱体溶剂制备的反铁电厚膜样品的 $J-E$ 曲线

Fig.6 $J-E$ curves of AFE thick film samples prepared by different precursor solvents

3 结论

采用 sol-gel 工艺, 以乙二醇乙醚为前驱体溶剂制备的 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 胶体, 可以实现反铁

电材料与半导体硅形成良好的异质集成。在室温下反铁电态稳定, 其 AFE-FE 的相变电场强度为 $184.74 \times 10^3 \text{ V/cm}$, 由 FE-AFE 的相变电场强度 $68.24 \times 10^3 \text{ V/cm}$, 饱和极化强度为 $88.80 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ 。其最大电流密度为 $1.46 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献:

- [1] HOCHBAUM A I, CHEN R, DELGADO R D, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires [J]. Nature, 2008, 451(7175): 163-167.
- [2] HARTLEY A C, MILES R E, CORDA J, et al. Large throw magnetic microactuator [J]. Mechatronics, 2008, 18(9): 459-465.
- [3] XU B M, YE Y H, CROSS L E. Dielectric properties and field-induced phase switching of lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thick films on silicon substrates [J]. J Appl Phys, 2000, 87(5): 2507-2515.
- [4] XU B M, MOSES P, PAI N G, et al. Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(5): 593-595.
- [5] SEVENO R, GUNDEL H W, SEIFERT S. Preparation of antiferroelectric $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films on LaSrMnO_3 -coated steel substrates [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(25): 4204.
- [6] KONG L B, MA J. PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering [J]. Mater Lett, 2001, 51: 95-100.
- [7] YANG P, PAYNE D A. The effect of external symmetry on the antiferroelectric-ferroelectric phase transformation [J]. J Appl Phys, 1996, 80(7): 4001-4005.
- [8] 王歆, 庄志强, 周海牛. 电子陶瓷的溶胶-凝胶法制备技术 [J]. 山东陶瓷, 2001, 24(1): 11-15.
- [9] 王德宪, 郭丽娅. 溶胶-凝胶镀膜技术综述 [J]. 玻璃, 2003, 30(1): 30-36.
- [10] 宋继芳. 溶胶-凝胶技术的研究进展 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 14-17.
- [11] HAO X H, ZHAI J W. Composition-dependent electrical properties of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric thin films grown on platinum-buffered silicon substrates [J]. J Phys D, 2007, 40(23): 7447-7453.
- [12] HAO X H, ZHAI J W, YAO X. Preparation of highly (111)-oriented $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) antiferroelectric thin films by modified sol-gel process using a novel tin source, dibutyltin oxide of tin [J]. J Sol-gel Sci Technol, 2007, 42(3): 365-368.
- [13] HAO X H, ZHAI J W, XU J B, et al. Preparation of PLZT antiferroelectric thin films on ZrO_2 buffered substrates [J]. Ferroelectrics, 2007, 357(1): 253-258.

(编辑: 朱盈权)

下期要目

- ※ La_2O_3 掺杂对 TiO_2 系压敏陶瓷结构和性能的影响
- ※ 掺杂 Sm_2O_3 对 BaSrTiO_3 介质瓷性能的影响
- ※ ZnO 压敏电阻冲击电流寿命分布的试验研究
- ※ $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 低温烧结微波介质陶瓷的性能
- ※ Nb 掺杂量对 SrBiFeO 基陶瓷 NTC 特性的影响
- ※ 一种二阶 LTCC 微波带通滤波器的仿真设计
- ※ Ni 添加量对 FeCoNiB-SiO_2 薄膜电磁性能的影响
- ※ $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 新型导电陶瓷的制备与导电性研究
- ※ 后处理对铝电解电容器阳极箔比容的影响
- ※ 高可靠性发夹型带通滤波器的设计与制作
- ※ 超声波辅助在低压铝箔交流腐蚀工艺中的应用
- ※ 硅烷偶联剂对太阳电池铝浆性能的影响及分析