

Mg 掺杂 PST 薄膜的溶胶-凝胶法制备 及晶相形成研究*

杜丕一[†] 隋 帅 翁文剑 韩高荣 汪建勋

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

(2004 年 9 月 7 日收到 2005 年 4 月 11 日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法成功制备了 Mg 掺杂 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜. 利用 x 射线衍射仪对薄膜的物相和结构进行了分析, 用扫描电子显微镜对薄膜的形貌和断面等进行了观察. 研究表明, 薄膜以立方钙钛矿为晶相, 薄膜中晶相以团聚状颗粒存在. 晶相含量受热处理条件和 Mg 的掺杂量所控制. Mg 掺杂对 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜晶相含量的影响与钙钛矿中的氧空位缺陷相关. 在一定的掺杂范围内, 由掺杂引起晶相的晶格畸变较小时, 体系掺 Mg 平衡了晶体内本征氧空位引入的电荷不平衡, 使晶相更为稳定. 析晶能力提高, 晶体形成量随掺杂浓度的提高而提高. 当掺杂浓度达到一定量时, 随着 Mg 掺杂浓度增加, 一方面使形成晶体时杂质浓度增加造成参与形成晶相的组成含量下降, 另一方面使进入钙钛矿结构的 Mg 增加, 氧空位大量增加使畸变程度提高, 形成的晶相不稳定, 析晶能力下降. 晶体含量随掺杂 Mg 浓度的增加而不增反降. 在相同条件下制备的 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜中 Mg 掺杂量为 $x = 0.01$ 时, 得到的钙钛矿相含量最高. 本征氧缺陷所带入的正电荷和 Mg 引入时带入的负电荷间达到平衡. 此外, Mg 的掺入还影响到析晶与热处理过程之间的关系. 在高 Mg 掺杂量范围, Mg 含量越高, 形成的晶相越不稳定. 热处理时间越长, 使热处理过程中分解的晶相量越多. 随 Mg 掺杂量越高和热处理时间越长, 薄膜中晶相含量越低.

关键词: 溶胶-凝胶法, PST 薄膜, Mg 掺杂, 晶相形成

PACC: 7755, 6170T

1. 引 言

在微电子工业中, 具有微波介电可调性能的材料逐渐成为研究的热点. 钛酸锶钡(BST)材料在直流偏压场下介电常数具有优越的可调性能, 目前人们已对其性能的改进及在可调微波器件中的应用等进行了广泛的研究^[1-4]. 最近, Cross 等人对钛酸锶钡(PST)陶瓷材料进行了研究, 发现 PST 在具有较高的介电可调性的同时, 也有相当低的介电损耗, 有望成为优良的微波可调器件用材料之一^[5]. 目前对 PST 薄膜材料的研究已开始展开^[6-11]. 一方面, 虽然只有两三年的研究历史, 但结果显示与块体材料相比, 由于制备方法和生长条件的限制, 薄膜材料的微结构通常具有较多的缺陷, 材料性能还远未达到期望值; 另一方面, 溶胶-凝胶法是目前制备功能薄膜材料的有效方法之一, 开展 PST 薄膜的溶胶-凝胶法

制备研究对开发 PST 薄膜的新用途非常必要. 再则, 现在对其他相关薄膜研究可知, 通过控制缺陷形成完整晶体结构, 通过控制工艺过程调整晶粒大小和结晶状态, 以及通过控制界面影响等有望实现性能的优化^[4, 12-15]. 而掺杂是目前材料改性研究非常有效的手段之一^[14-17]. 通过掺杂可以实现材料内电荷平衡、缺陷控制、晶粒尺寸调整和结晶性能改善等, 达到优化材料性能的目的. 因而, 开展溶胶-凝胶法 PST 薄膜的掺杂研究对认识 PST 薄膜和提高 PST 薄膜的性能具有重要意义.

本文采用溶胶-凝胶法对 PST 薄膜实现了 Mg 的掺杂, 并通过控制工艺过程对不同工艺条件下 PST 薄膜的结晶规律、结晶状态和表面形貌以及 Mg 掺杂对薄膜晶相形成的影响等进行了研究, 揭示了 PST 薄膜在不同掺 Mg 情况下的晶相形成条件及形成规律. 为进一步对薄膜性能研究打下了一定的基础.

* 国家自然科学基金(批准号 50372057 和 50332030)和国家重点基础研究专项基金(批准号 2002CB613302)资助的课题.

[†]E-mail: dupy@zju.edu.cn

2. 实 验

采用三水醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 碳酸锶 $[\text{SrTiO}_3]$ 钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 碱式碳酸镁 $[(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,以冰醋酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 乙二醇甲醚 $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 为溶剂. 先将一定配比的醋酸铅和碳酸锶溶于冰醋酸和去离子水的混和溶液中,加热搅拌使其溶解得到铅锶溶液,再将一定量的钛酸丁酯溶于乙二醇甲醚中,获得钛溶液,最后将两溶液混和并搅拌 3h,并在其中加入等当量的碱式碳酸镁的醋酸溶液,混合搅拌 20h 左右,最终加入一定量的乙二醇甲醚稀释至浓度为 0.3mol/L,获得透明溶胶前驱体溶胶.利用获得的前驱体溶液,采用浸渍提拉法,在洁净的镀有 ITO 薄膜的玻璃基板上进行多层涂覆,拉膜速度为 4cm/min. 每拉涂一层膜后都将其在空气中静置 1min,然后置于 550℃ 或 600℃ 高温炉中进行快速热处理(rapid

thermal processing ,RTP)5min,将拉膜和快速热处理过程重复多次,获得厚度约为 400nm,化学式为 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$) 的薄膜,或最后在空气中 600℃ 下再次热处理 60min,得到经不同时间二次热处理的相应薄膜.

利用 RIGAKU/MAX-C 型 x 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 靶,步宽 0.02°,扫描速度 4(°)/min)对薄膜的物相和结构进行分析,用扫描电子显微镜 (XL30ESEM)对薄膜的形貌等进行观察.

3. 结 果

图 1 是分别经 550℃ 和 600℃ 并以每层 5min 快速热处理制备的 8 层 PST 薄膜在不同镁掺杂浓度下各在 600℃ 下热处理 60min 后的 XRD 结果.由图可见 随着 Mg 掺杂浓度改变,薄膜晶相衍射峰的强度也随之改变.掺 Mg 量从 $x = 0$ 至 $x = 0.1$ ($x = 0.15$) 变化时,晶相含量先逐渐升高而后再不断下降.

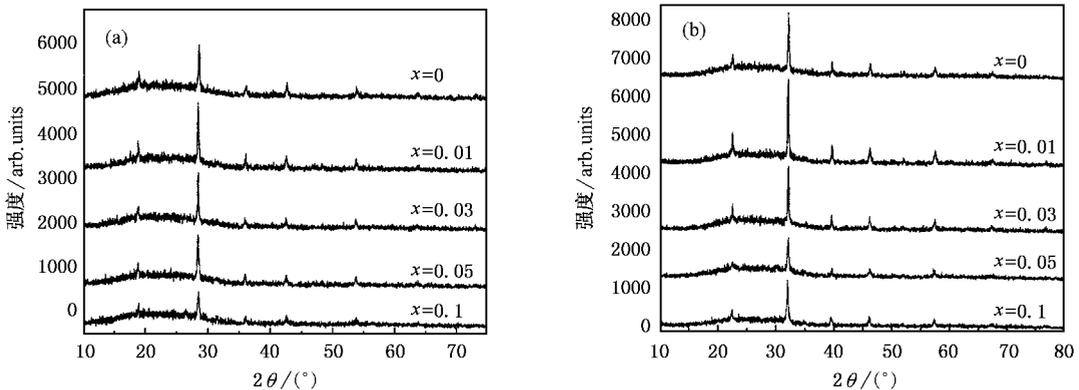


图 1 不同镁掺杂浓度的 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜在 (a)550℃ (b)600℃ 快速热处理并在 600℃ 二次热处理 60min 后的 XRD 图谱

图 2 为快速热处理制备的多层膜在不同二次热处理条件下相应的 XRD 最强峰峰强随不同 Mg 掺杂浓度的变化关系,图 2(a)和(b)分别给出 550℃ 和 600℃ 快速热处理后,分别在未经二次热处理、二次热处理 30min 和 60min 薄膜最强峰的峰强变化情况.随镁掺杂浓度的增大,PST 薄膜中晶相的最强衍射峰随之增强,在掺入 1mol% 镁附近出现峰值,此后衍射峰缓慢下降.掺杂 Mg 的浓度较小时,其峰强随二次热处理时间延长而逐渐提高,在掺杂 Mg 浓度较高的范围内,随着二次热处理时间延长,特别在经过 600℃ 快速热处理和较长时间二次热处理后其

峰强反而下降,热处理时间越长峰强反而越低.

图 3 为快速热处理制备的多层膜在不同二次热处理条件下相应的 XRD 最强峰峰位随不同 Mg 掺杂浓度的变化关系,图 3(a)和(b)分别给出 550℃ 和 600℃ 快速热处理后,分别在未经二次热处理、二次热处理 30min 和 60min 薄膜最强峰的峰位变化.随镁掺杂浓度的增大,PST 薄膜中晶相的最强衍射峰峰位由较大的 2θ 向低角度偏移,当 Mg 含量达到 x 为 0.01—0.03 时,峰位处于最小 2θ 值,再继续增加 Mg 的含量,其峰位又继续向高角度移动.

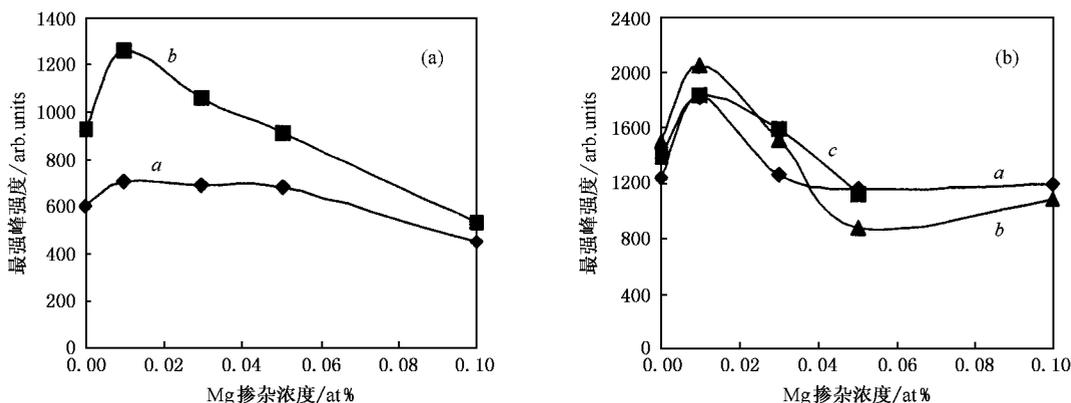


图2 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜在 (a) 550°C 和 (b) 600°C 快速热处理多层烧结制备并经 600°C 二次热处理(曲线 a 0min ; b 60min ; c 30min 后 XRD 最强峰峰强随镁掺杂浓度的变化关系)

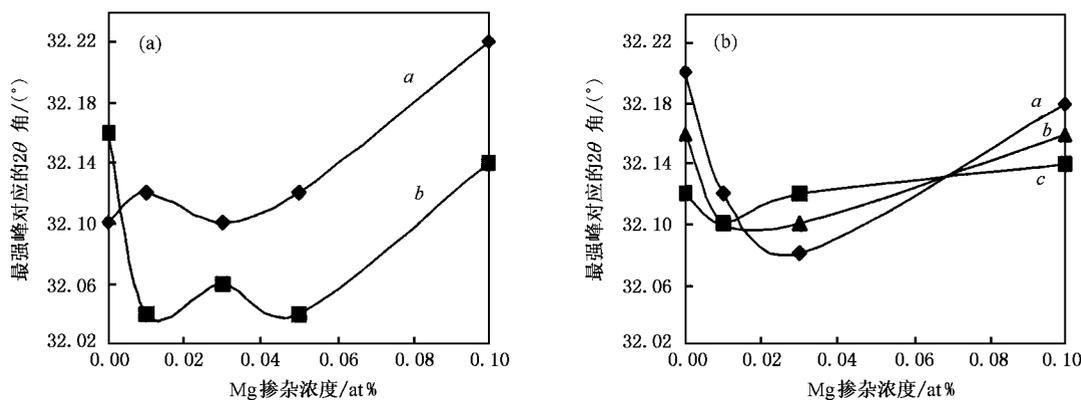


图3 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜在 (a) 550°C RTP 和 (b) 600°C RTP 多层烧结制备并经 600°C 二次热处理(曲线 a 0min ; b 60min ; c 30min 后 XRD 最强峰峰位随镁掺杂量的变化关系)

图4是600°C快速热处理并经600°C二次热处理60min条件下制备的多层薄膜在不同镁掺杂浓度下的SEM形貌图。由图可见,薄膜以团簇状颗粒分布于基体中为主要结构形貌,在Mg掺杂浓度在 x 约为0.01以下时,随着Mg含量增加,团簇状颗粒密度提高,在约0.01—0.03时达到最高值,之后密度逐渐下降,团聚度也下降,特别在Mg掺杂浓度为较高的0.15时,团聚结构消失。

4. 讨 论

图1为不同含量Mg掺杂及不同热处理条件下获得的掺镁PST薄膜的XRD图谱。可见在不同的掺杂量和不同热处理后得到的薄膜均显示出立方相钙

钛矿结构,不同条件下所得薄膜的晶相结构没有差别,仅表现出晶相含量略有不同,在随着掺Mg量 x 从0至0.1变化时,其晶相含量出现随掺Mg量增加先逐渐升高而后再不断下降的情况。相应不同薄膜微观形貌如图4的SEM照片所示,很明显可以看出薄膜中有大量的颗粒团聚物存在,实际上这些团聚物与钙钛矿晶相直接相关,与XRD图中给出的随Mg掺杂变化所引起的晶相含量变化相对应,在不掺Mg的PST中,这种团聚相含量相对较少,随Mg掺入量增加,团聚相含量迅速增加,再继续掺Mg则团聚相的团聚度随之逐渐下降,团聚颗粒尺寸变小。可见,掺Mg的PST薄膜以立方相钙钛矿为晶相,并以颗粒团聚态结构存在于薄膜中,晶相含量受热处理条件和Mg的掺杂量所控制。

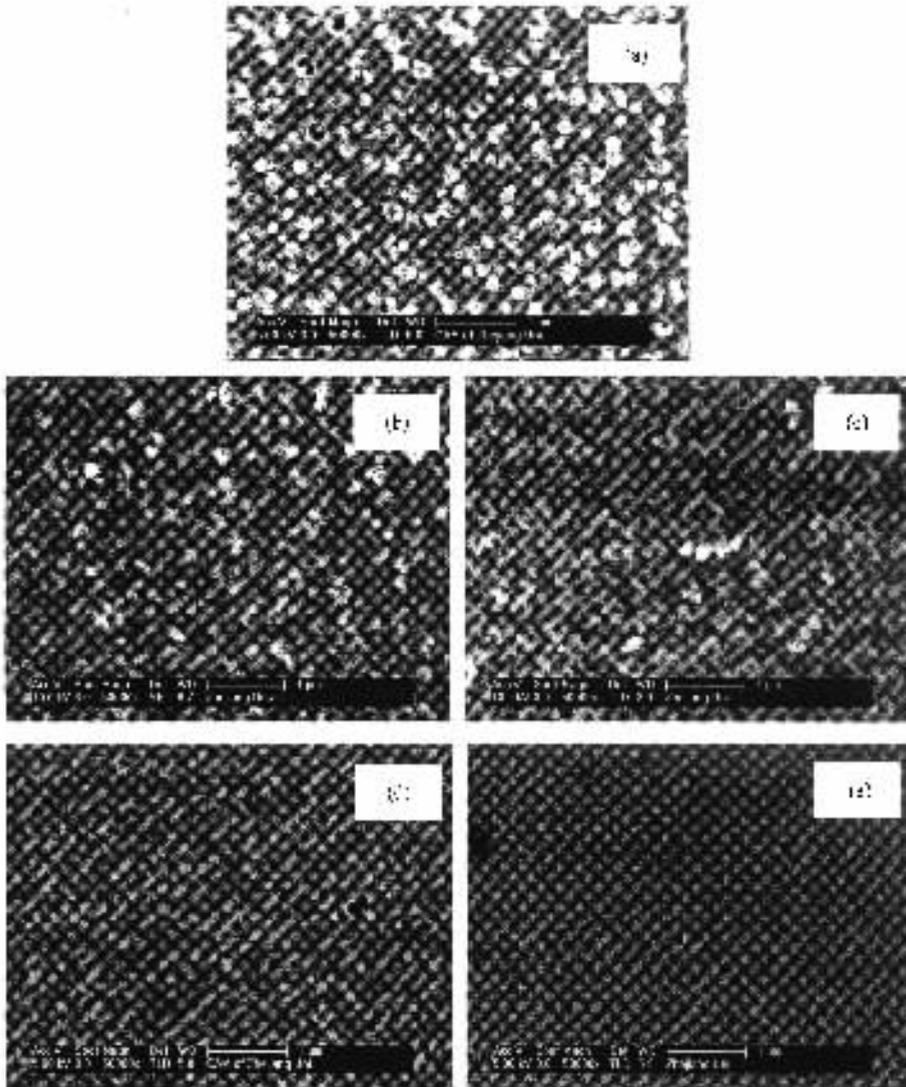


图4 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜在 600°C 快速热处理,并在 600°C 二次热处理 60min 后,在镁掺杂浓度为 (a) $x=0$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.03$ (d) $x=0.1$ (e) $x=0.15$ 时的形貌 SEM 图

实际上, Mg 掺杂对 PST 薄膜晶相含量的影响与钙钛矿中的氧空位缺陷相关. 由图 2 可见, 随 Mg 在 PST 中的掺杂增加, 晶体含量也随之逐渐提高, 这一方面已知在 PT 等体系中的钙钛矿晶相形成时所需激活能有时可以随着掺杂而下降^[18], 对于 PST 来说, 杂质 Mg 的掺入在一定程度上极可能会降低体系中钙钛矿相的析晶激活能, 即在同样条件下, 析晶能力会随掺杂而有一定提高. 而另一方面, 根据配方 $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 并从离子半径和电价平衡角度分析, Mg 取代 Ti 离子后, 同时将引入氧空位, 由于 Mg 离子的半径略大于 Ti 离子半径, 再考虑到一般情况下薄膜在制备时会产生本征氧空位缺陷, 因而在微量 Mg 掺杂时由这种氧空位缺陷带入的正

电荷可以被 Mg 替代 Ti 所引入的负电荷所平衡, 即这时体系将变得较为稳定, 由电荷不平衡引起的畸变程度下降, 析晶能力相对随着 Mg 掺杂的增加逐渐提高, 因而如图 2(a) 和 (b) 所示晶体含量随 Mg 掺杂的增加而提高. 又由于 Mg 离子半径略大于 Ti 离子, 所以随着 Mg 离子掺杂的增加, 其形成晶相的晶格常数应略有增大, 如图 3 所示, 其相应的峰位确实略向小角度偏移. 然而, 当 Mg 掺入量较高时, 如在约 x 大于 0.01 时, 钙钛矿相中初始存在的氧空位已被平衡完毕, 再提高 Mg 的掺入量, 实际将反而会由于 Mg 继续取代 Ti 而引入多余的负电荷而继续产生用来平衡这些过剩负电荷的氧空位, 掺 Mg 越多, 引入的氧空位也越多, 从而造成晶格的畸变程度也越

大,形成的晶相越不稳定,因而如图 2 所示晶体含量随 Mg 掺杂的增加而逐渐下降,并且,由于形成的晶相中氧空位含量的大量增加,形成晶相的晶格常数由于氧空位存在而随之变小,如图 3 所示,其相应晶相衍射峰位也随掺入 Mg 含量从 $x = 0.01$ 起不断地增加而开始转向高角度移动。

总之,在一定的掺杂范围内,由掺杂引起的晶格畸变较小时,体系掺 Mg 平衡了晶体内本征氧空位引入的电荷不平衡,使晶相更为稳定,析晶能力提高,晶体形成量随掺杂浓度的提高而提高。当掺杂浓度达到一定量时,很明显,晶体含量随掺杂 Mg 浓度的增加而不增反降,这时实际上由于掺杂 Mg 浓度增加使形成晶体时一方面杂质浓度增加而使参与形成晶相的组成含量下降,另一方面随杂质浓度增加进入钙钛矿结构的 Mg 增加,形成的晶相由于氧空位大量增加使畸变程度提高,因而形成的晶相不稳定,析晶能力下降,最终使晶相含量下降。在相同条件下制备的 PST 薄膜中 Mg 掺杂约为 $x = 0.01$ 时,得到的钙钛矿相含量最高,本征氧缺陷所带正电荷和 Mg 引入时带入的负电荷达到平衡。

除了 Mg 掺杂不同对薄膜晶相含量产生影响外, Mg 的掺入还影响到析晶与热处理过程之间的关系。已经知道,通常利用溶胶-凝胶法制备 PST 薄膜,随热处理时间的适当延长,薄膜的晶体含量随之增加。在 PST 中掺入 Mg 后,如图 2 所示,在 Mg 含量较低的范围,随热处理时间延长,从晶体生长动力学分析,晶体随之逐渐形成和长大,晶体含量增加。然而,当 Mg 掺入量比较高时,即处在 Mg 含量较高的范围内时,由于形成晶相中大量氧空位的存在,晶体能量较高,体系不稳定,在热处理时晶体形成和长大的速度将随着 Mg 掺入量的增加而逐渐下降,并甚至低于由于体系不稳定性增高而在热处理时引起的已形成晶相分解的速度,从图中可见,特别在 Mg 掺入为 $x = 0.1$ 以上时,随着热处理时间的延长,薄膜中晶相的含量不增反而明显下降。在热处理温度相同的情况下,体系中离子的能量一定,离子的迁移速

度不变,然而延长热处理时间,晶相形成长度增加的晶相量和已形成晶相的分解量也越多,但由于高 Mg 掺杂的时候,体系晶体的分解速度高于形成速度,随着热处理时间延长,其分解量与形成量之差越大,总晶相量随时间延长而下降。因而如图 2 所示,其薄膜中的晶相含量反而越低。同样,在高 Mg 掺杂范围, Mg 含量越高,形成的晶相越不稳定,在高温下晶相的分解速度也越快。很显然,热处理时间越长, Mg 含量越高,使分解的晶相量越多,因而随 Mg 掺杂越高和热处理时间越长,薄膜中晶相含量越低。

5. 结 论

利用溶胶-凝胶法成功制备了 Mg 掺杂 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜,薄膜以立方钙钛矿为晶相,晶相以颗粒团聚态结构存在于薄膜中,晶相含量受热处理条件和 Mg 的掺杂量所控制。Mg 掺杂对 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜晶相含量的影响与钙钛矿中的氧空位缺陷相关。在一定的掺杂范围内,由掺杂引起晶相的晶格畸变较小时,体系掺 Mg 平衡了晶体内本征氧空位引入的电荷不平衡,使晶相更为稳定,析晶能力提高,晶体形成量随掺杂浓度的提高而提高。当掺杂浓度达到一定量时,掺杂 Mg 浓度增加,使形成晶体时一方面杂质浓度增加而造成参与形成晶相的组成含量下降,另一方面随杂质浓度增加使进入钙钛矿结构的 Mg 增加,形成的晶相由于氧空位大量增加使畸变程度提高,形成的晶相不稳定,析晶能力下降,晶体含量随掺杂 Mg 浓度的增加而不增反降。在相同条件下制备的 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 薄膜中 Mg 掺杂约为 $x = 0.01$ 时,得到的钙钛矿相含量最高,本征氧缺陷所产生的正电荷和 Mg 引入时出现的负电荷间达到平衡。此外, Mg 的掺入还影响到析晶与热处理过程之间的关系。在高 Mg 掺杂范围, Mg 含量越高,形成的晶相越不稳定,热处理时间越长,使热处理过程中分解的晶相量越多,随 Mg 掺杂越高和热处理时间越长,薄膜中晶相含量越低。

- [1] Chang, W et al 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1528
 [2] Cole M W et al 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9218
 [3] Ban Z G and Alpay S P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 504
 [4] Im J, Auciello O and Streiffer S K 2002 *Thin Solid Films* **413** 243
 [5] Somiya Y, Bhalla A S and Cross L E 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 709

- [6] Kim K T and Kim C I 2002 *Thin Solid Films* **420** - **421** 544
 [7] Kang D H et al 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 265
 [8] Jain M et al 2002 *Mater. Lett.* **56** 692
 [9] Kim K T and Kim C I 2004 *Thin Solid Films* **447** - **448** 651
 [10] Chou C C et al 1999 *Appl. Surf. Sci.* **142** 413

- [11] Liu Y L *et al* 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 151 (in Chinese) [刘远良等 2005 无机材料学报 **20** 151]
- [12] Nayak M and Tseng , T Y 2002 *Thin Solid Films* **408** 194
- [13] Peng D W and Meng Z Y 2003 *Microelectron. Eng.* **66** 631
- [14] Hofman W , Hoffman S and Waser R 1997 *Thin Solid Films* **305** 66
- [15] Cole M W *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 475
- [16] Tao Y M and Jiang Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 1149
- [17] Zhang D M *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1316 (in Chinese) [张端明等 2004 物理学报 **53** 1316]
- [18] Du P Y *et al* 2005 *Surf. Coat. Tech.* **198** 395

Preparation and phase formation of sol-gel derived PST thin film doped with Mg^{*}

Du Pi-Yi[†] Sui Shuai Weng Wen-Jian Han Gao-Rong Wang Jian-Xun

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

(Received 7 September 2004 ; revised manuscript received 11 April 2005)

Abstract

PST thin film doped with Mg was successfully prepared using sol-gel process. The phase structure of the thin film was measured by XRD and the morphology of microstructure of the thin film was observed by SEM. Results showed that the cubic perovskite phase is formed in Mg-doped $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ thin film prepared by sol gel process. The clustered crystallites are distributed and embedded in the base matrix of thin film. However , the contents of the perovskite phase was controlled by both Mg doping and heat treatment condition due to formation of intrinsic oxygen vacancy in the perovskite phase. The charge balance between the positive from the intrinsic oxygen vacancy and the negative from Mg substitution for Ti occurs when small amount of Mg is doped in the perovskite phase. The stable perovskite phase forms easily , and the crystallization of the perovskite phase is hence increased with increasing Mg doping up to $x = 0.01$. The distortion of the perovskite phase structure would increase with farther increase of Mg doping in the crystallites above about $x = 0.01$ due to the generation of a lot of oxygen vacancies. Henceforth unstable perovskite phase is formed and the crystallization of the film decreases with increasing Mg. Thus highest content of the perovskite phase is reached and the charge balance between positive and negative occurs in the film when Mg doping is $x = 0.01$. Furthermore , the formed crystalline phase may decompose with increasing Mg content and time of heat treatment. So in the case of high Mg doping the higher the content of Mg and the longer the time of heat treatment , the lower the content of perovskite phase is contained in the film.

Keywords : sol-gel process , PST thin film , Mg doping , phase formation

PACC : 7755 , 6170T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372057 and 50332030) and the Chinese National Key Project for Fundamental Research (Grant No. 2002CB613302).

[†]E-mail : dupy@zju.edu.cn