

## PMN-PT 薄膜的择优取向生长研究进展

张培芝, 王天赐, 潘进, 李强

新疆第二医学院 新疆克拉玛依

**【摘要】** PMN-PT 薄膜是一种弛豫型钙钛矿结构铁电材料, 由于其具有较大的电光系数、纵向耦合系数、压电常数和介电常数, 以及较低的介电损耗, 而被应用于电容器、驱动器和非线性光学器件中。不同择优取向薄膜内部晶粒的排列方式不同, 因此具有不同的性能。为研究不同择优取向 PMN-PT 薄膜, 笔者从择优取向 PMN-PT 薄膜的生长、择优取向 PMN-PT 薄膜制备与性能等方面对 PMN-PT 薄膜的研究现状作详细介绍, 相关结果将为择优取向 PMN-PT 薄膜的制备与性能提升提供参考。

**【关键词】**  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ; 择优取向; 铁电材料; 钙钛矿结构

**【基金项目】** 2020 年新疆维吾尔自治区大学生创新创业训练计划项目 (S202013560009)

### Research Progress on Preferred Orientated PMN-PT Thin Films

Peizhi Zhang, Tianci Wang, Jin Pan, Qiang Li

Xinjiang Second Medical College, Karamay, China

**【Abstract】** As a kind of relaxed perovskite structure ferroelectric material, PMN-PT films are widely used in capacitors, drivers and nonlinear optics due to its large electro-optic coefficient, longitudinal coupling coefficient, piezoelectric constant and dielectric constant and low dielectric loss. The inner grains of the films with different preferred orientations are arranged differently, so it have different properties. In order to research the different preferred orientated PMN-PT films, we made an investigation of PMN-PT films from the aspects of the growth, the preparation and properties of preferentially oriented PMN-PT films. In detail, the relevant results will provide a reference for the preparation and performance improvement of preferentially oriented PMN-PT films.

**【Keywords】**  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ; preferred orientation; ferroelectric material; perovskite structure

### 1 引言

$(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (简称为 PMN-PT) 块体为一种弛豫型钙钛矿结构铁电材料。PMN-PT 块体在  $x < 0.3$  时表现为伪立方晶体结构, 在  $0.3 \leq x \leq 0.35$  时为单斜晶体结构, 在  $x > 0.35$  时为四方晶体结构<sup>[1-4]</sup>。由于其压电系数比块体  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  的压电系数大 5-10 倍, 同时具有非常大的机电耦合系数  $k_{33} \approx 0.9$ , 应用中可将机械能直接转换为电能, 因此被广泛用于传感和驱动设备中<sup>[1-4]</sup>。与块体材料相比, 薄膜具有可微型化特点, 因此更加受到研究者的关注。PMN-PT 薄膜具有较大的电光系数、纵向耦合系数、压电常数和介电常数, 以及较低的介电损耗, 而被应用于电容器、驱动器和非线性光学器件中。

在薄膜生长过程中, 其内部晶粒在不同程度上围绕某些特定的取向生长, 这种生长方式称为择优取向生长, 常见的择优取向有(001)、(110)和(111)等。择优取向薄膜内部晶粒的排列方式不同, 所长成薄膜的性能也不同, 因此研究择优取向 PMN-PT 薄膜的性能, 对薄膜性能的提升具有重要的意义。对于不同择优取向 PMN-PT 薄膜的研究主要分为实验和理论两个方面。实验研究方面主要通过制备不同择优取向的薄膜, 然后进行性能测试。薄膜的制备技术主要有: 射频磁控溅射、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶和金属有机化学气相沉积等技术<sup>[5,6]</sup>。理论研究方面主要借助于热力学理论或者第一性原理来计算不同择优取向薄膜的性能。文章将从择优取向 PMN-PT 薄膜的生长、择优取向 PMN-PT 薄膜制备

作者简介: 张培芝, 本科, 大学生创新创业训练计划项目负责人。

与性能、择优取向 PMN-PT 薄膜理论研究等方面对 PMN-PT 薄膜的研究现状作详细介绍。

## 2 薄膜的择优取向生长

薄膜的生长需要基底作为支撑, 一般情况下基底的生长取向对薄膜的生长取向具有重要的影响。通常在实验中通过基底的生长取向和外界条件(如制备温度、沉积速度、气氛、退火温度等)来调节薄膜的生长取向。在薄膜生长过程中, 首层沉积的原子的形核后的生长取向与基底的取向一致, 由于在这种情况下, 薄膜的界面晶格匹配度较高, 且薄膜生长过程中的界面能量是最小的。Zhang 等<sup>[7]</sup>通过射频磁控溅射(RFMS)以 SrRuO<sub>3</sub>(SRO)薄膜做缓冲层在(001)、(110)和(111)取向 SrTiO<sub>3</sub>(STO)衬底上外延生长出 BaTiO<sub>3</sub>薄膜, 由于立方结构 STO(晶格常数  $a=3.905 \text{ \AA}$ )和伪立方结构 SRO(晶格常数  $a=3.923 \text{ \AA}$ )之间晶格参数的相似有助于定向沉积薄膜的晶粒生长, 因此所制备出的 BaTiO<sub>3</sub>薄膜生长取向分别沿着(001)、(110)、(111)取向, 可以看出薄膜的生长取向于基底的生长取向完全相同。以(001)取向 BaTiO<sub>3</sub>薄膜的生长过程为例, 基底的生长取向沿着(001)取向, 沉积过程中最先于基底接触的原子面为(001)面, 后续沉积的原子面也会是(001)面, 因此所形成的晶体取向为(001)取向, 类似地, 其他生长取向薄膜的原子堆垛方式也与其基底相同。由于基底与薄膜之间晶格常数的不同, 因此薄膜与基底间存在着晶格失配应变, 晶体取向不同, 失配应变的大小也不同, 失配应变的不同会导致薄膜内部晶体的形变程度也不同, 从而导致不同择优取向薄膜的性能也有所差异。因此, 通过调控 PMN-PT 薄膜的生长取向, 可实现对薄膜性能的调控。

## 3 择优取向 PMN-PT 薄膜制备与性能研究

铁电薄膜的制备需要一个基底作为支撑, 基底生长取向不同, 薄膜的生长取向很可能也不同。目前择优取向薄膜的制备方法主要有: 脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶法、金属有机化学气相沉积法。

激光脉冲沉积法是利用激光灼烧物质, 灼烧物择优地沿着法线方向溅射出, 最后在基底上沉积形成薄膜。该方法制备铁电薄膜操作简单, 且沉积薄膜的质量较好, 因此应用较为广泛。Chen 等<sup>[8]</sup>使用激光脉冲沉积法制备出了(100)、(110)或(111)取向 PMN-PT 薄膜, 具体方法如下: 首先, 在 Si(1

00)基底沉积一层(100)、(110)或(111)取向 MgO 薄膜, 然后在不破坏真空的情况下沉积一层 LaNiO<sub>3</sub> 膜。最后, 在 580 °C 和 180 mTorr 的氧压力下制备了 PMN-PT 薄膜。PMN-PT 薄膜沉积后, 在约 0.5 bar 的氧压力和 600 °C 的温度下进行后退火 15 分钟。在性能测试时, 用 XRD 分析薄膜的取向, 用原子力显微镜检查表面, 用场发射扫描电子显微镜测量横截面, 用阻抗分析仪测量 PMN-PT 薄膜的介电性能。研究表明: (110)取向的 PMN-PT 薄膜晶粒呈针状, 而(001)、(111)取向薄膜的晶粒或多或少呈等轴状, (110)取向 PMN-PT 薄膜的介电常数在 1 kHz 时可达 1350, 在 100 kHz 以下频率范围内, (110)取向 PMN-PT 薄膜的介电损耗因子小于 0.07。Mietschke 等<sup>[9]</sup>通过 PLD 法在 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上沉积出(001)、(111)取向 0.9PMN-0.1PT 薄膜。研究发现微观结构以及畴结构取决于薄膜生长取向, 在 PFM 测量中发现(001)取向的薄膜主要表现出面内畴, 而(111)取向的薄膜主要显示出面外畴和柱状晶粒结构。介电测量结果表明对于两种取向薄膜的最大介电常数出现在室温附近。同时, (111)取向 PMN-PT 薄膜的热滞效应显著降低, 这可能是菱方体结构容易产生极化。

金属有机化学气相沉积法, 将是反应物质以有机金属化合物的气体分子形式热分解形成化合物。由于它可以控制气体流, 容易改变化合物的组成及掺杂浓度, 同时所用的设备比较简单, 生长速度快, 周期短, 而且有可能进行批量生产。Okamoto 等<sup>[11]</sup>通过金属有机化学气相沉积制备出(111)取向 0.6PMN-0.4PT 薄膜。具体步骤是: 在 750 °C 下, 利用 Sr(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、Ru(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>)等化合物通过 MOCVD 法在(111) SrTiO<sub>3</sub> 衬底上沉积出 50 nm 厚的外延 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜。将 Pb(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Mg(C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 Nb(O<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> 分别用作为 Pb、Ti、Mg 和 Nb 源材料, 再次使用 MOCVD 法在(111) SrTiO<sub>3</sub>//(111) SrRuO<sub>3</sub> 基底上沉积出 0.6PMN-0.4PT 薄膜。通过 X 射线衍射仪分析研究了沉积薄膜的晶体结构, 为了进一步表征沉积薄膜的电学特性, 通过电子束蒸发沉积了直径 100 μm 的 Pt 顶部电极, 使用阻抗分析仪在室温下测量介电特性。测试结果显示随着薄膜厚度从 750 增加到 2500 nm, 室温下的相对介电常数从 2500 增加到 2700, 可见室温下的相对介电常数对膜厚度具有较强的依赖性。

化学溶液沉积法, 也称溶胶-凝胶法, 是将金属盐溶于有机溶剂中, 通过水解和聚合形成均一溶液, 然后旋涂于基底上, 形成一层薄膜, 经加热烘干去除有机物, 再反复旋涂使薄膜达到一定厚度。最后通过退火处理形成一定晶体结构的薄膜。该方法成本较低、设备简单, 且不需要真空环境, 因此应用较为广泛。Feng 等<sup>[10]</sup>使用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积出了 0.68PMN-0.32PT 薄膜。研究了在 550-750°C 温度范围内退火对结晶相的影响, 研究发现通过使用改进后的溶胶-凝胶工艺, 可以有效避免烧绿石相的出现, 且所制备出的 0.68 PMN-0.32PT 薄膜中具有(111)高度择优取向, 且表现出优异的铁电性能。

综上所述, 通过脉冲激光沉积、溶胶-凝胶、金属有机化学气相沉积等方法可制备出不同择优取向的 PMN-PT 薄膜, 不同择优取向 PMN-PT 薄膜具有不同的性能。在这三种方法中, 脉冲激光沉积法可同时满足制备不同择优取向 PMN-PT 薄膜的需求, 且所制备的 PMN-PT 薄膜性能较优。

#### 4 结论

不同择优取向薄膜内部晶粒的排列方式不同, 因此具有不同的性能。为研究不同择优取向 PMN-PT 薄膜, 笔者从择优取向 PMN-PT 薄膜生长、择优取向 PMN-PT 薄膜制备与性能、择优取向 PMN-PT 薄膜理论研究等方面对 PMN-PT 薄膜的研究现状作了详细介绍, 发现脉冲激光沉积法可满足制备不同择优取向 PMN-PT 薄膜的需求, 且所制备的 PMN-PT 薄膜性能较优。

#### 参考文献

- [1] Kighelman Z, Damjanovic D, Seifert A, et al. Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> thin films[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(16):2281-2283.
- [2] 罗豪甦, 焦杰, 陈瑞, 等. 弛豫铁电单晶的多功能特性及其器件应用[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(05): 783-802.
- [3] 陈慧挺, 赫崇君, 李自强, 等. 四方相铋镁酸铅-钛酸铅单晶的声光特性研究. 人工晶体学报, 2020, 49(4): 587-591.
- [4] Choi S W, Shrout R T R, Jang S J, et al. Dielectric and pyroelectric properties in the Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system[J]. Ferroelectrics, 1989, 100(1):29-38.
- [5] Kighelman Z, Damjanovic D, Setter N. Electromechanical properties and self-polarization in relaxor Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(2):1393-1401.
- [6] Takeshima Y, Shiratsuyu K, Takagi H, et al. Preparation of Lead Magnesium Niobate Titanate Thin Films by Chemical Vapor Deposition[J]. 1995, 34:5083-5085.
- [7] Crystallographic orientation dependent dielectric properties of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films[J]. Ceramics International, 2016, 42(3):4400-4405.
- [8] Chen X Y, Wang J, Wong K H, et al. Growth of orientation-controlled Pb(Mg,Nb)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films on Si(100) by using oriented MgO films as buffers[J]. Applied Physics A, 2005, 81(6):1145-1149.
- [9] Mietschke M, Chekhonin P, Molin C, et al. Influence of the polarization anisotropy on the electrocaloric effect in epitaxial PMN-PT thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(11):1300.
- [10] Feng M, Wang W, Ke H, et al. Highly (111)-oriented and pyrochlore-free PMN-PT thin films derived from a modified sol-gel process[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 495(1):154-157.
- [11] Okamoto S, Okamoto S, Yokoyama S, et al. Thickness and temperature dependences of dielectric properties of {111}-oriented epitaxial Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and 0.6Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.4PbTiO<sub>3</sub> films[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(9):0902BA.

收稿日期: 2022 年 4 月 19 日

出刊日期: 2022 年 6 月 24 日

引用本文: 张培芝, 王天赐, 潘进, 李强, PMN-PT 薄膜的择优取向生长研究进展[J]. 国际材料科学通报, 2022, 4(1):7-9

DOI: 10.12208/j.ijms.20220002

检索信息: 中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS