

# Kristalizacija plasti $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ na platinski plasti in na plasti svinčevega titanata

## Crystallisation of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Layer on Platinum Layer and on Lead Titanate Layer

U. Delalut<sup>1</sup>, M. Kosec, IJS Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

*V delu poročamo o vplivu plasti svinčevega titanata na platinski elektrodi na temperaturo kristalizacije in na razvoj mikrostrukture plasti PLZT. Plasti svinčevega titanata in plasti PLZT (9,5/65/35) smo pripravili po alkoksidnem sol-gel postopku. Pri kristalizaciji plasti PLZT na platinski elektrodi se je razvil rozetni tip mikrostrukture, v kateri sta bili perovskitni in piroklorni fazi. Vmesna plast svinčevega titanata je omogočila rekristalizacijo piroklorne faze v perovskitno in razvoj drobnozrnate mikrostrukture plasti PLZT. Vmesna plast svinčevega titanata je omogočila znatno znižanje temperature kristalizacije perovskitne faze.*

*Ključne besede: sol-gel, tanke plasti, PLZT*

*Results on crystallisation behaviour and microstructure development of sol-gel derived PLZT (9,5/65/35) thin films, deposited on platinum electrode and on seeding layer of lead titanate, are presented. Microstructure of PLZT films crystallised on platinum electrodes is of rosette type and the films contain perovskite phase and residual pyrochlore phase. Crystallisation of PLZT films on lead titanate seeding layer, results in fine grained perovskite microstructure. By using this method temperature of crystallisation of perovskite phase is significantly lowered.*

*Key words: sol-gel, thin films, PLZT*

### 1 Uvod

PLZT 9,5/65/35 je poznan relaksor z izrazitim elektrooptičnim učinkom, zato je v obliki tankih plasti zanimiv material za integracijo v mikromehanske in elektrooptične elemente<sup>1</sup>. Na lastnosti feroelektričnih tankih plasti PLZT močno vpliva njihova mikrostruktura<sup>2</sup>. Največkrat uporabljena podlaga za nanos tankih plasti je silicijeva rezina s plastjo platine, ki rabi kot elektroda, vendar se na taki podlagi razvije rozetni tip mikrostrukture plasti PLZT<sup>3</sup>. Avtorji navajajo, da tanka kristalizirana plast na platinski elektrodi spremeni potek kristalizacije na njo nanese amorfne plasti<sup>4</sup>. Namen našega dela je bil, da preučimo vpliv vmesne plasti svinčevega titanata na razvoj mikrostrukture in na fazno sestavo tanke plasti PLZT.

### 2 Eksperimentalno delo

Sol PLZT, z 10% prebitkom PbO glede na nominalno sestavo  $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ,  $x = 0,095$ , smo pripravili z reakcijo brezvodnega lantanovega in svinčevega acetata ter titanovega in zirkonijevega n-propoksida v topilu 2-metoksietanol. V zaščitni atmosferi suhega argona pri temperaturi 118°C izhodne snovi zreagirajo in tvorijo bistro rumeno raztopino - sol, ki jo refluktiramo (2h, 124°C) in nato destiliramo, da odstranimo hlapne stranske produkte reakcij ter dosežemo njeno koncentracijo 0,5 mol/l. Po enakem postopku smo pripravili tudi sol svinčevega titanata brez prebitka PbO,

v koncentracijah 0,5M, 0,25M, 0,125M in 0,0625M. Po eno plast solov svinčevega titanata različnih koncentracij smo s tehniko spin-coating (3000obr./min, 1 min.) nanegli na podlage Pt/Si, jih pirolizirali pri 350°C 1 minuto in jih nato žgali pri 550°C 20 minut. Na tako pripravljene podlage smo nato nanegli pet plasti PLZT. Vsako nanese plast smo pirolizirali pri 350°C 1 minuto. Enak postopek nanašanja PLZT smo ponovili na podlagi Pt/Si brez plasti svinčevega titanata. Pripravljene tanke plasti smo nato potisnili v vročo peč in jih žgali pri različnih temperaturah v zraku.

Tanke plasti smo analizirali z metodo rentgenske difrakcije, vrstičnim elektronskim mikroskopom in Rutherfordovo spektroskopijo povratnega sipanja.

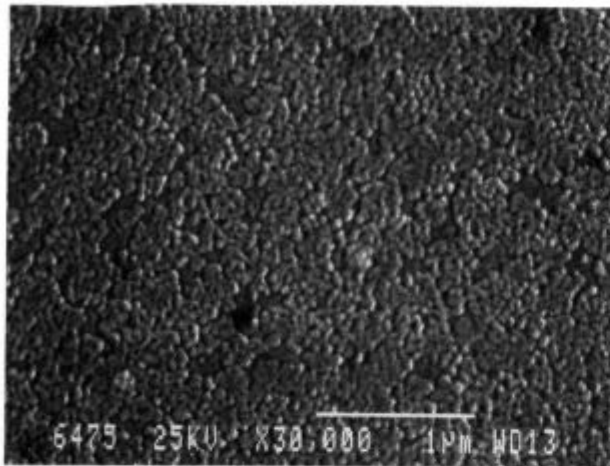
### 3 Rezultati in diskusija

Plasti svinčevega titanata, ki smo jih pripravili iz solov različnih koncentracij, razvijejo po žganju pri 550°C drobnozrnate mikrostrukture. Z metodo Rutherfordove spektroskopije povratnega sipanja smo izmerili, da je debelina plasti 12 nm pri  $c_M = 0,0625M$ , 24 nm pri  $c_M = 0,125M$ , 75 nm pri  $c_M = 0,25M$  in 180 nm pri  $c_M = 0,5M$ . Čeprav so debeline plasti zelo odvisne od koncentracije sola, se to ne kaže v velikosti zrn v plasti svinčevega titanata. Značilna mikrostruktura plasti svinčevega titanata je prikazana na **sliki 1**.

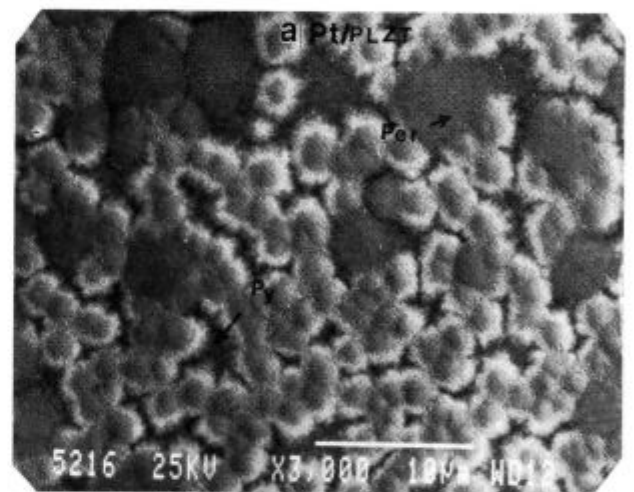
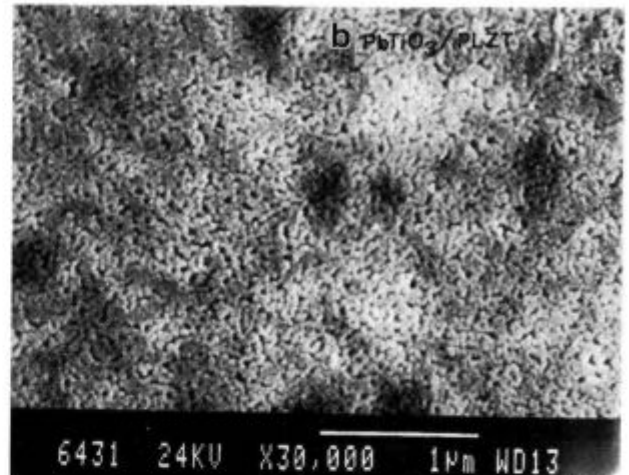
Na plasteh svinčevega titanata smo kristalizirali tanke plasti PLZT. Potek kristalizacije plasti PLZT na platinski elektrodi in na plasti svinčevega titanata je prikazan na **sliki 2**.

S **slike 2** je razvidno, da je pri kratkih časih žganja potrebna temperatura 800°C, da ne opazimo več piro-

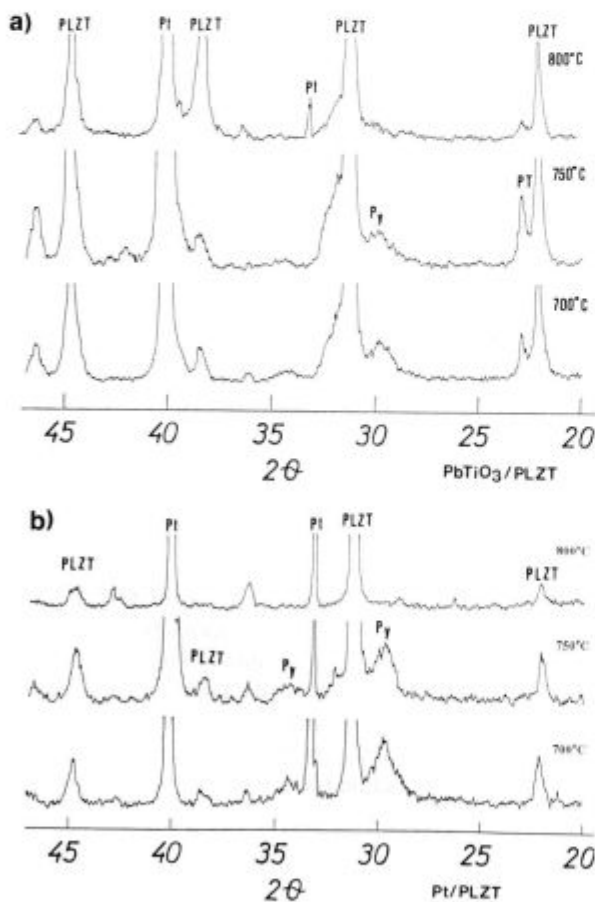
<sup>1</sup> Uroš DELALUT, dipl.inž.kem.tehn.  
Inštitut Jožef Stefan  
1111 Ljubljana, Jamova 39



**Slika 1:** SEM posnetek plasti PbTiO<sub>3</sub> ( $c_M = 0,0625M$ ), žgane 20 minut pri 550°C v zraku  
**Figure 1:** SEM micrograph of a PbTiO<sub>3</sub> layer ( $c_M = 0,0625M$ ), fired at 550°C for 20 minutes in air



**Slika 3:** Posnetki SEM mikrostruktur plasti PLZT na platini (a) in na plasti svinčevega titanata ( $c_M = 0,0625M$ ) (b). Plasti so bile žgane 30 minut pri 800°C  
**Figure 3:** SEM micrographs of PLZT films on platinum (a) and on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (b). Films were fired at 800°C for 30 minutes in air

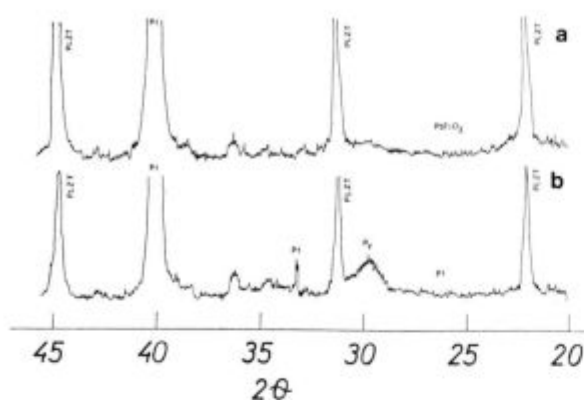


**Slika 2:** Rentgenski difraktogrami plasti PLZT na plasti svinčevega titanata ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) in na platini (b) v odvisnosti od temperature. Plasti so bile žgane 10 minut na zraku  
**Figure 2:** XRD spectra of PLZT films on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) and on platinum (b) as a function of temperature. Films were fired for 10 minutes in air

klorne faze. Kristalizacija tanke plasti poteka prek transformacije piroklorne faze v perovskitno. Iz intenzitet uklonov lahko sklepamo, da je delež piroklorne faze manjši pri tankih plasteh z vmesno plastjo svinčevega titanata.

Posnetki SEM plasti PLZT nam kažejo bistveno razliko med mikrostrukturami plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu. Na **sliki 3** je vidno, da tudi najtanjša vmesna plast svinčevega titanata omogoča razvoj drobnozrnate mikrostrukture in popolno kristalizacijo perovskitne faze, medtem ko na platini še vedno opazimo piroklorno fazo v rozetnem tipu mikrostrukture.

Razvoj dveh različnih tipov mikrostruktur si razlagamo z razlikami pri procesih nukleacije v plasti PLZT. Iz literature<sup>4,5</sup> je znano, da je nukleacijska energija za plasti PZT na platini znatno višja, kot je energija, potrebna za rast zrn. Rozetna mikrostruktura plasti PLZT, ki se razvije na platinski podlagi, je torej posledica majhnega števila jeder, ki hitro rastejo v amorfno ali piroklorno okolico. Popolna transformacija v perovskitno



**Slika 4:** Rentgenski difraktogrami plasti PLZT na a) svinčevem titanatu in b) platini. Plasti so bile žgane 20 ur pri 600°C

**Figure 4:** XRD spectra of PLZT films on a seeding layer of lead titanate ( $c_M = 0,0625M$ ) (a) and platinum (b). Films were fired at 600°C for 20 hours in air

strukturo je zavrta zaradi odparevanja PbO med procesom žganjem. Z vmesno plastjo svinčevega titanata se nukleacijska energija zmanjša, zato je število jeder veliko, rast zrn pa omejena. Razvita mikrostruktura je drobnozrnata in brez preostale piroklorne faze.

Na podlagi teh sklepanj bi morale tanke plasti PLZT na plasti svinčevega titanata kristalizirati pri nižjih temperaturah kot tiste na platini, zato smo žgali tanke plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu 20 ur pri 600°C. Na **sliki 4** so prikazani rentgenski difraktogrami tako pripravljenih plasti. Rezultati poskusa nam kažejo,

da lahko z uporabo vmesne plasti svinčevega titanata znižamo temperaturo kristalizacije perovskitne faze na 600°C, medtem ko na platini ne poteče popolna transformacija piroklorne faze v perovskitno.

#### 4 Sklep

Karakterizacija plasti PLZT na platini in na svinčevem titanatu nam pokaže bistvene razlike v poteku kristalizacije in razvoju mikrostrukture. Rezultati nam kažejo, da že zelo tanka vmesna plast svinčevega titanata močno zniža temperaturo kristalizacije perovskitne faze v plasti PLZT in omogoča tvorbo drobnozrnate mikrostrukture brez zaostale piroklorne faze. Znižanje temperature kristalizacije je pomembno, ker se tako izognemo pretiranemu odparevanju svinčevega oksida in rekristalizaciji platinske elektrode.

#### 5 Literatura

- <sup>1</sup> V. K. Seth, W. A. Schulze, Fabrication and characterization of ferroelectric PLZT 7/65/35 ceramic thin films and fibers, *Ferroelectrics*, 112, 1990, 283-307
- <sup>2</sup> K. D. Preston, G. H. Haertling, Microstructural investigation of acetate derived PLZT films, *Integrated Ferroelectrics*, 1, 1992, 89-98
- <sup>3</sup> K. No, D. S. Yoon, J. M. Kim, SEM and Auger studies of a PLZT thin film, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 245-248
- <sup>4</sup> C. K. Kwok, S. B. Desu, Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process, *J. Mater. Res.*, 8, 1993, 339-344
- <sup>5</sup> B. Tuttle et al., Ferroelectric thin film microstructure development and related property enhancement, *Ferroelectrics*, 151, 1994, 11-20