

铅基压电薄膜材料的制备、微结构与性能*

郑学军 周益春 杨芝茵

湘潭大学基础力学与材料工程研究所, 湘潭 411105
湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105

摘要 随着微电子技术和高度集成化的趋势, 压电薄膜材料愈来愈受到人们的重视. 本文对铅基类压电薄膜材料的研究进展进行了评述, 主要讨论了: (1) 两种主要制备方法: 脉冲激光熔融法 (PLD) 和溶胶凝胶法 (Sol-Gel); (2) 压电薄膜微观结构的表征, 如畴结构, 薄膜材料与大块材料的差别等; (3) 压电薄膜材料力学、电学及相互耦合性能的评价参数, 薄膜处理过程的相变和残余应力和破坏特征. 最后提出了人们可能关注的一些问题.

关键词 铅基压电薄膜, 脉冲激光法, 溶胶凝胶法, 微观结构, 性能

1 引言

压电材料具有可将机械信号、电信号、热信号进行互相转换的特征而在通信、导航、精密测量、机械、信息储存等众多领域得到广泛的应用. 但随着电子技术的发展和高度集成化趋势, 需要有能起到与大块压电材料相同性能的压电薄膜材料, 并利用现代的复合技术将具有不同功能的微尺度材料 (或薄膜) 复合在一块集成板上, 构成具有各种优异性能的复杂材料体系^[1].

人们在 20 世纪 80 年代尝试性地用各种方法制备了压电薄膜, 但未引起足够的重视. 自 Scott^[2] 和 Sayer^[3] 于 1989 年和 1990 年先后在 Science 上发表关于压电薄膜材料的制备及分析某些比大块压电材料更广应用前景 (多晶压电薄膜表现出比相应大块材料更优异的性能, 如低的介电常数等^[4]) 的论文后, 人们开始对此表现出极大的兴趣. Pb^{2+} 能作为较大半径的阳离子与多种较小半径的阳离子形成具有 $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ 钙钛矿结构的含氧化合物或互溶体^[5], 且大多数铅基类压电陶瓷具有较好的压电性能, 因而人们将注意力放在了这一类特殊的压电薄膜上. 著名铁电陶瓷材料科学家 Haertling 的评述甚至认为 90 年代兴起的以铅基压电薄膜材料为主的铁电薄膜

材料可能预示着真正完全集成化时代的到来^[1].

人们用磁控溅射法、溶胶凝胶法 (Sol-Gel)、电泳沉积法以及脉冲激光沉积法 (PLD)^[6~9] 等多种方法分别制备出了如 $PbTiO_3$ (钛酸铅), $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) (锆钛酸铅), $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ (PCT) (钙钛酸铅), $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PLZT) (掺镧锆钛酸铅) 等铅基类压电薄膜. 借助于近代物理发展的测试技术, 人们对压电薄膜的微观结构、相变过程、压电系数的测量和疲劳失效等进行了较多的研究^[10]. 由于铅基类压电薄膜具有很好的压电性、铁电性、热释电性、很高的机电耦合系数和相对介电常数, 将在超声传感器、固定存储器、原子力显微镜、光波导、高精密度的集成电路 (IC) 和集成系统 (IS), 以及高智能的微电子器件和微结构机械系统 (MEMS) 等许多领域具有巨大的应用前景, 是一种重要的压电薄膜材料. 因此, 本文从铅基类压电薄膜材料的制备, 微观结构的表征和性能 3 个方面对这种薄膜材料的研究状况进行了评述.

2 铅基压电薄膜的 PLD 和 Sol-Gel 制备

Haertling^[1] 将传统的薄膜沉积按真空腔和非真空腔技术的使用分为两大类: (1) 物理气相沉积 (如

收稿日期: 2001-12-01, 修回日期: 2002-08-07

* 国家自然科学基金 (10072052) 资助项目

PLD 法)；(2) 化学固相沉积和化学气相沉积 (如 Sol-Gel 法和 MOD 金属有机源分解法). 真空腔技术沉积多组元压电薄膜时, 具有能源无污染、靶与膜成分基本一致、基底温度要求较低、能够沉积熔点很高的物质等优点. 非真空腔技术制备薄膜的特点是能精确控制组分, 易于掺杂改性, 合成温度低. 以下仅就 PLD 和 Sol-Gel 方法进行讨论.

2.1 PLD 的制备过程

PLD 技术的思想源于 20 世纪 60 年代初世界第一台激光器问世后不久对强激光与物质相互作用的研究^[11,12]. 80 年代, 材料研究水平和激光器性能的提高为 PLD 技术的应用奠定了基础. PLD 技术分 3 个步骤: (1) 靶材料的制备, (2) 激光沉积镀膜, (3) 成膜后处理. 人们已利用它制备出多种铅基类压电薄膜^[13~40], 见表 1.

表 1

作者	发表时间	激光类型
PZT-Lead zirconate titanate(锆钛酸铅)		
S. Otsubo ^[17]	1990	ArF 193 nm
A. Morimoto ^[24]	1990	ArF
D.B. Chrisey ^[25]	1990	KrF 248 nm
C.K. Chiang ^[20]	1990	YAG 1064 nm
K. Ramkumar ^[30]	1990	CO ₂ 10.6 μm
K.L. Saenger ^[14]	1990	KrF 248 nm
H. Kidoh ^[15,16]	1991	ArF 193 nm
J. Lee ^[37]	1992	KrF 248 nm
PT-Lead titanate(钛酸铅)		
T. Imai ^[23]	1991	YAG 1604 nm
H. Tabata ^[26]	1991	ArF 193 nm
M. Okuyama ^[18]	1993	ArF 193 nm
PCT-Lead calcium titanate(钙钛酸铅)		
M.J. Martin ^[19]	1996	KrF 248 nm
PLZT-Lead lanthanum zirconate titanate(掺镧锆钛酸铅)		
G.A. Petersen ^[48]	1990	KrF 248 nm
PMN-PT Lead magnesium niobate-Lead titanate (镁铌酸铅 - 钛酸铅)		
C. Tantigate ^[38]	1995	KrF 248 nm

2.1.1 铅基类压电靶材的制备

靶的制备是陶瓷材料科学中成熟的技术, 制备铅基类压电靶材的特殊措施有: (1) 加入过量氧化铅 (PbO)^[14]、适量氧化铌 (Nb₂O₅)^[15,16] 或铌 (Nb)^[17] 粉末可防止灼烧损耗; (2) 在 600°C~800°C 下预烧有利于形成固溶体; 不同陶瓷靶材的烧成温度为 PT^[18]1360°C, PCT^[19]1050°C, PZT^[29]1200°C~1300°C, PMN-PT^[20]1250°C; (3) 加

入过量氧化铅 (PbO) 形成铅 (Pb) 气氛, 有利于改善薄膜性能^[29]; (4) 改变组分或采用微添加物^[48], 都可能会影响压电材料的弹性、介电、压电和热释电性能. 如采用高价离子置换 (或称软性添加物改性), 使弹性柔顺系数增大, 老化性能改善^[5].

2.1.2 脉冲激光沉积的成膜机制

脉冲激光镀膜是利用高功率脉冲激光辐照到靶材上, 使靶材表面物质转变为羽辉状熔融体, 由于反冲的作用, 造成该熔融体沉积到衬底上而形成薄膜^[36], 见图 1. 激光沉积成膜是一个区别于物理或化学沉积的复杂过程^[13], 可分为 3 个阶段: (1) 通过对激光功率密度^[21,22]、重复频率^[15,23]、脉冲时间^[14,18]等激光参数的调节, 使得靶表面形成 Knudsen 层. (2) 烧蚀物 (羽辉) 开始压缩气氛气体^[24,25], 形成激波并可能发气相化学反应. (3) 薄膜、衬底和电极的兼容应同时考虑^[16~18,23,24]. 衬底温度和冷却速率影响薄膜的晶体结构类型和组分, 最终影响薄膜的性能^[26~28].

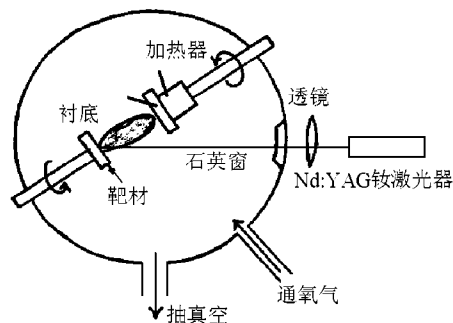


图 1 脉冲激光镀膜装置示意图^[29]

2.1.3 成膜后处理

激光沉积成膜后, 薄膜并不一定具有好的结晶度和与靶材一致的成分^[29,39], 但可采用一定处理工艺, 使衬底上薄膜发生固相化学反应、固溶体相变或电畴结构改变. 成膜后处理可分 3 个阶段: (1) 退火处理使薄膜发生固相化学反应和相变, 从而改变薄膜的压电性能参数^[20,30], 图 2 为快速热处理中不同退火温度和冷却速度对 PZT 晶体的影响^[10]. (2) 电极和膜的相容性直接影响薄膜质量. Li 等^[31]使用高温超导薄膜钇钡铜氧 (YBCO) 作底电极材料与铁电薄膜具有很好的相容性, 但其结构稳定性并不理想. (3) 电场转换极化、瞬变光电流极化、光诱导极化和脉冲激光热冲击等处理使电畴结构发生改变从而影响薄膜压电性能^[32~35].

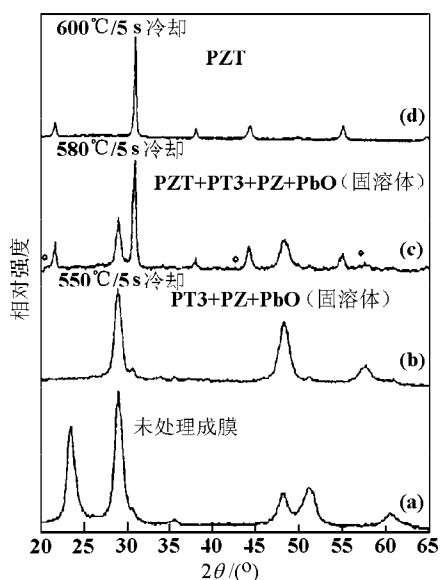


图 2 不同退火温度和冷却速度对 PZT 薄膜晶体结构的影响

2.2 Sol-Gel 的制备与聚合物压电薄膜

Sol-Gel 法的特点是能精确控制组分, 易于掺杂改性, 合成温度低. 运用复合原理^[40], 采用 Sol-Gel、共沉淀法或氧化物球磨法, 将脆性的压电陶瓷与柔性的聚合物复合, 可制备出一类具有高性能、耐老化、耐疲劳特性的压电陶瓷 / 聚合物复合薄膜材料, 或称聚合物压电薄膜.

2.2.1 Sol-Gel 制备的主要过程

图 3 说明 Sol-Gel 制备的主要过程^[10]: (1) 将含有特定配比的各元素的醇盐或部分无机盐共同溶解在同一种溶剂中, 经充分混合搅拌, 进行水解与缩聚反应形成溶胶. (2) 溶胶形成后, 将溶胶滴涂到清洗洁净的基底上, 以一定转速进行匀胶, 成为湿膜后进行干燥. (3) 成膜后的热处理方式有两种. 传统的

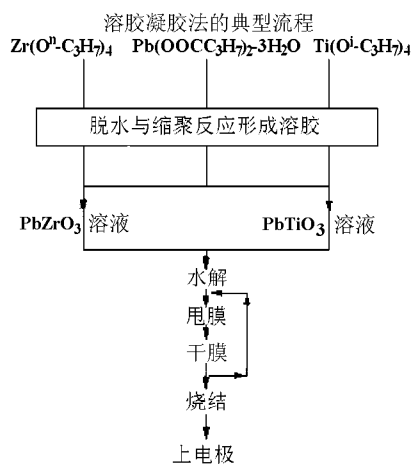


图 3 Sol-Gel 方法的流程图

烧结炉中慢速升温、保温、慢速降温, 称为传统热处理; 卤素灯构造成的快速热处理炉中, 直接推进、拉

出、保温, 称为快速热处理.

2.2.2 聚合物压电薄膜

自 1978 年 R.E. Newnham 首次提出压电薄膜 / 聚合物复合材料的概念以来, 该类材料因具有优异的综合性能和可设计性而在工程上备受关注. 压电聚合物材料 (如聚偏氟乙烯 (PVDF) 等) 具有很高的机械强度、很好的柔韧性, 与 PZT 压电陶瓷形成复合薄膜材料, 克服了压电陶瓷材料自身的脆性和压电聚合物材料的温度限制, 是智能材料系统与结构中最有前途的压电材料^[40]. 它的性能不仅与材料的组成成份, 各组份的比例有关, 而且与两相材料的连通方式也有密切关系. 按其不同连通方式这类复合材料有 10 种基本类型^[5].

3 压电薄膜材料的微观结构

与压电大块材料一样, 压电薄膜材料与晶体结构有着紧密的联系. 按厚度将压电薄膜材料划分为薄膜 ($0.2 \sim 2 \mu\text{m}$) 和厚膜 ($2 \sim 20 \mu\text{m}$) 两种^[1], 人们使用扫描电子显微镜 (SEM), 原子力显微镜 (AFM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对压电薄膜材料的晶体结构类型、化学组分和电畴结构作了类似大块材料的分析^[41~51]. 结果发现, 薄膜的厚度减小到一定程度, 微结构会发生与大块材料有本质区别的变化, 从而影响压电薄膜的压电特性.

3.1 压电薄膜的晶体结构

众所周知, ABO_3 钙钛矿晶体绝大多数具有铁电性, 对晶体对称类型及化学组分的表征, 即能确定单晶性能参数. 但压电薄膜通常沿不同方向外延并呈多晶态, 虽然多晶态压电薄膜已有很多成功的应用, 但也有一些缺点, 人们正进行不断地探索, 希望制备出单晶压电薄膜. 目前, 还只能通过 $X-2\theta$ 分析晶体类型、晶体沿不同方向的生长及相对含量等, 完全认识相结构的形成机制并定量控制与准确评价薄膜性能参数, 还需要进一步深入研究.

3.1.1 压电薄膜的多晶态

真空腔内气体环境^[24,29]、成膜后不同退火温度^[30]、时间控制参数等多种因素的影响, 使薄膜中存在其它化合物或析出非钙钛矿结构晶体, 导致晶体类型结构和不同化学组分的多样性和随机性. 不同热处理方式和靶材中的 Pb 含量, 都会改变晶体结构的类型和组分, 如图 2 和图 4 所示^[10], 从而改变薄膜的压电性能参数. 单晶压电薄膜的制备是非常困难

的,尤其是采用真空腔的 PLD 制备多组元的单晶压电薄膜,更是如此.

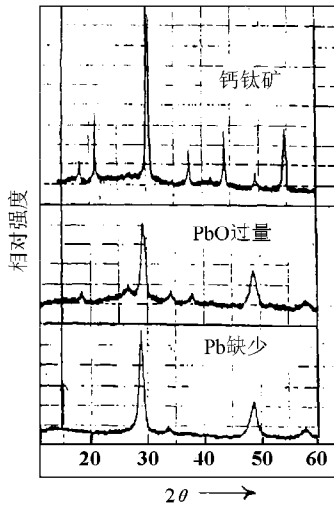


图 4 Pb 含量对 PZT 薄膜晶体结构的影响

3.1.2 压电薄膜的外延性

不同的条件下压电薄膜是外延生长的,且结晶的程度和方向是不相同的.图 5 中 $X-2\theta$ 衍射谱说明,不同方法制备的靶材、多晶或单晶粉末,经溅射法得到的 BT 薄膜具有完全不同的外延生长和取向性^[10].

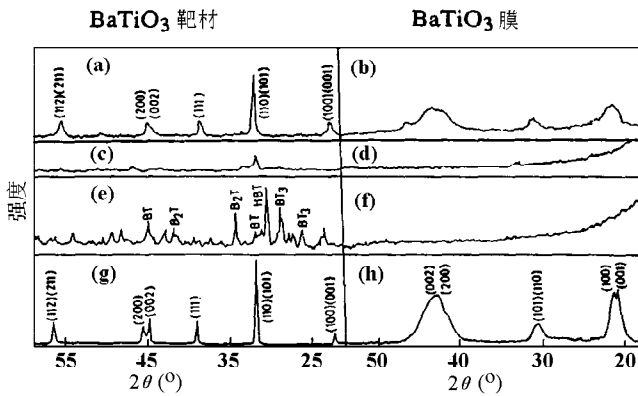


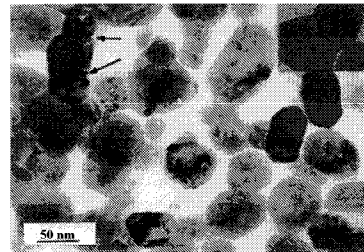
图 5 不同类型的靶材和粉未经溅射得到 BT 薄膜的 X 射线衍射谱 (a) 热压陶瓷, (b) 热压陶瓷经溅射得到的 BT 薄膜, (c) 减压陶瓷, (d) 减压陶瓷经溅射得到的 BT 薄膜, (e) 多晶粉末, (f) 多晶粉末经溅射得到的 BT 薄膜, (g) 单晶粉末, (h) 单晶粉末经溅射得到的 BT 薄膜

3.2 压电薄膜的电畴结构

Speck, Pompe 和 Suo 等^[41~43]从能量释放的角度提出了一个关于压电薄膜形成过程中的电畴结构模型,这个能量释放模型认为当压电薄膜在高于居里点温度 T_c 生长后,薄膜从高温冷却到室温的过程就是使自由能 F_{total} 取极小值的过程,在电畴 c 形成时将释放出弹性应变能.如果制备的薄膜中 c 畴

所占的比例 α 越高,则极化强度越高,薄膜的质量越高.由以上分析看出, α 由 F_{total} 所决定,与衬底温度等有关参数密切相关.这个能量释放模型可以预测电畴的程度. Iijima 等^[44]和 Lee 等^[45]用 X-射线衍射的方法测量了 PZT 压电薄膜在制备过程中 c 畴的变化.人们还用 TEM、SEM 和 AFM 分析了 PT、BT 和 PZT 等多种压电薄膜的畴结构和表面结构形貌^[45~49].

Ren 等^[46]用 TEM 观察了改性多晶 PT 薄膜的畴结构和外加应力对应变的动态响应,结果表明不同厚度的薄膜有显著的差别,见图 6.这是由于极薄膜 ($t < 200$ nm) 基本上由纳米级单畴晶粒组成,即使在高应力下这些晶粒仍有高的稳定性而对新畴的构



(a) 很薄的膜 (VTF, 膜厚 $t \sim 80$ nm) 右上角矩形或左上部箭头处,使得单畴晶界形态十分清晰



(b) 较厚膜 (膜厚 $t \sim 300$ nm)

图 6

成有很强的阻碍,导致与较厚膜 ($t > 200$ nm) 具有完全不同的电性能. Tsunekawa 等^[47]用 SEM 和 AFM 分析了 BT 薄膜的畴结构和表面结构形貌,实验表明大块材料和薄膜材料的区别为: (1) 薄膜畴结构的取向和厚膜构成新畴结构的取向是不同的; (2) 薄膜 180° 畴结构末端形态是无定向的,而厚膜是各向异性的; (3) 膜的厚度 t 与新畴结构的平均几何直径 D 有 $D \propto t^{1/2}$ 关系.

其微观解释为厚膜在畴结构的取向和形态与大块材料相差不大,使得它们的晶格常数只有较小的差异,但薄膜的畴取向和形状与大块材料或厚膜有本质的差异.这正是人们用畴结构表征压电薄膜的根本原因之一.

3.3 压电薄膜的厚度

人们用表面光度仪^[50]、AFM和TEM^[51]测定了压电薄膜的厚度,并取得了很好的一致结果。在不同膜厚范围内,例如:PZT(厚度<500nm)^[52],PT 60(厚度=1000nm)^[53],BT20(钛酸钡)(厚度=1000nm)^[47],SBT-BT 80(铈酸锶铋-钛酸钡)(厚度=500nm)^[54],人们研究了电学性能和压电性能随厚度的变化;并结合SEM和AFM分析了PZT/YBCO(锆钛酸铅/钇钡铜氧各向异性薄膜)的微观结构,并测得表面和界面的粗糙度,讨论了PZT薄膜晶体质量与厚度的关系^[31];还用TEM研究了PT薄膜厚度对畴结构的影响^[46];观察发现不同大小的晶粒具有不同的畴结构,颗粒越小单畴颗粒越多,新畴成核越困难,电性能对厚度的依赖实质上是由颗粒大小控制的^[53]。Chattopadhyay等^[55]的结果表明,相转换的尺寸效应只有在小于100nm(相应衍射畴尺寸)时才变得明显。

在压电薄膜的厚度为纳米尺度时,当膜厚小于某一特征尺寸时,将产生与大块材料完全不同的微尺度效应影响薄膜的压电性能。分析其原因主要有3个方面:(1)压电薄膜的晶粒尺寸效应即是厚度决定颗粒尺寸大小,并影响相结构转变和新畴成核,最终表现为厚度对薄膜性能的控制;(2)Sakashita和Segawa^[52]提出了对界面效应的解释为电极与膜之间形成的低介电层是厚度效应的起源。机械应力、热应力、缺陷、表面电荷和接触效应都可能导致与体内有不同物理性能的界面层。残余应力造成界面层晶体微结构的变化而对薄膜性能产生影响;(3)当压电薄膜厚度小于原子水平的某一特征尺寸时,应变梯度变得很大,其对薄膜体系压电特性产生的影响,即应变梯度效应可能是不能忽略的,但目前未见报道。

4 压电薄膜的性能

压电薄膜器件的应用主要是利用其压电效应,一般描述参数是压电耦合性能。薄膜制备过程的不同控制参数,微结构变化引起薄膜材料的相变并产生残余应力,最终宏观表现为对薄膜的压电性能产生影响。薄膜在服役过程中的疲劳性能、损伤与断裂

行为,决定压电薄膜器件的工作寿命。

4.1 压电薄膜的一般参数

压电薄膜材料具有与大块铁电材料相同的基本性质就是具有极性矢量,一般参数应能描述压电效应这一铁电体的基本特征。

4.1.1 压电耦合参数

压电薄膜是由薄膜与基底组成的复合体系,因而人们引入有效概念来描述压电薄膜体系的耦合性能,并摸索各种测定这些性能参数的方法:(1)有效介电常数是描述薄膜中电位移 D 和电场 E 之间介电效应的二阶张量。Chiang等^[20]用X射线衍射(XRD)对两个平行板电容结构测定了压电薄膜的介电常数。(2)有效压电系数是反映力学量和电学量间相互耦合的线性响应系数,独立变量不同时相应的压电常数也不相同。Kholkin等^[56,57]采用双激光干涉法测定了PCT薄膜在低电场下的压电系数 d_{33} ,并讨论了对电场频率、时间的压电响应。

4.1.2 极化率

自发极化也是压电薄膜压电特性最基本的体现之一。测量电滞回线可直接得到自发极化 P_s 、剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 等参量。Kholkin等^[32]和Park等^[49]研究了极化与退火处理、极化与畴转换的关系以及极化对压电薄膜性能产生重要影响,并对极化效应作了详细的讨论,图7给出了压电系数和极化率随Sol-Gel PZT薄膜中Zr含量变化的关系曲线,图8是自发极化与退火温度、薄膜厚度和矫顽场的关系曲线。

4.2 铁电相变

在压电薄膜器件的制备过程中,薄膜在各种成形工艺过程的加热、冷却,引起了相变和残余应力,它们是使压电薄膜材料具有区别于大块材料性能的重要因素。

朗道-德文希尔理论是宏观铁电相变研究的主要途径。由朗道-德文希尔理论^[58]可以得到以下几个的主要结论:用椭圆函数可给出居里温度和自发极化的严格解,数值计算可得到绝对零度时自发极化的厚度分布和铁电临界尺寸;计算薄膜的自发极化及其总自由能随温度的变化,发现表面效应可以改变相变

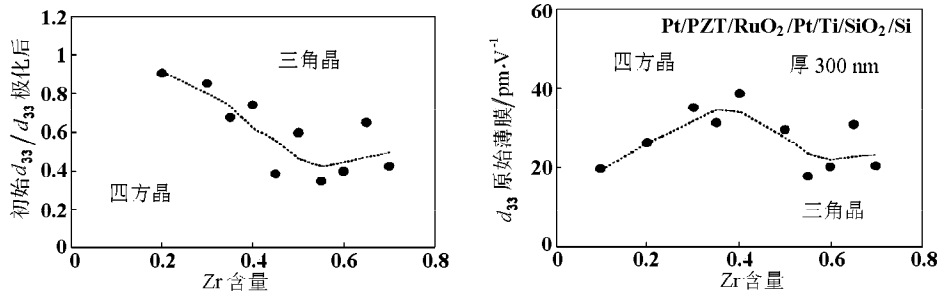


图 7 压电系数和极化率随 Sol-Gel PZT 薄膜中 Zr 含量变化的关系曲线

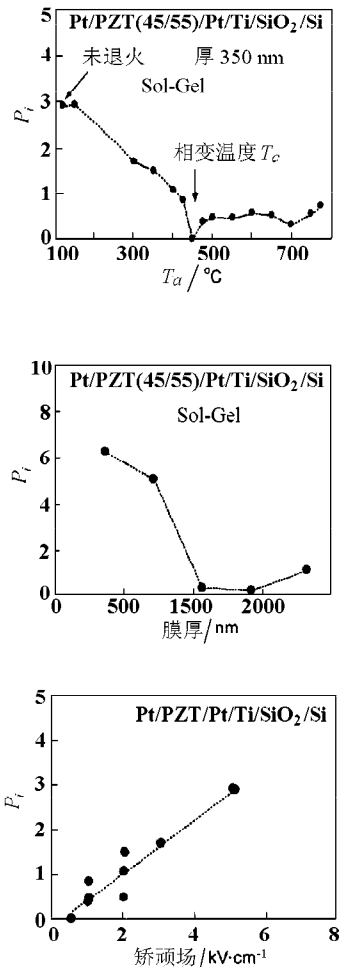


图 8 自发极化与退火温度、薄膜厚度和矫顽场的的关系曲线

的级别；电畴畴壁的存在使铁电临界尺寸增大，居里温度降低，自发极化减小；退极化效应使自发极化减小，相变温度降低，但随着厚度减小，退极化的影响减弱。近几年，微观铁电相变理论中横场 Ising 模型得以发展，可处理薄膜和铁电超晶格。电子密度函数理论的发展和高速电子计算机的应用，可从第一性原理出发来计算铁电体的电子结构。这是近几年铁电微观理论最重要的进展之一。

4.3 压电薄膜的相关力学性能

复合微电子组件由于热学与力学参量的失配，压电薄膜的加热、冷却引起了残余热应力和热差落

应变；IC 和 IS 发热引起的热应力，交变热循环引起的热疲劳，都是引起 IC 和 IS 失效的重要原因。另外，薄膜与基底的材料和构形不同，破坏形式主要有薄膜的断裂与龟裂，薄膜与基底脱粘或脱层，它们常常单独或复合发生，导致可靠性降低。

4.3.1 有效弹性模量

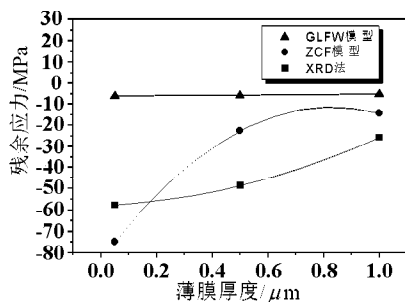
有效弹性模量是描述应力应变之间弹性效应的物性参量。由于缺乏对压电薄膜体系界面层的微细观机制的认识，很难给出相应的微细观力学理论模型。基于 Deeg 精确解，Dunn^[59]介绍了 4 种微细观力学模型，并预测了压电材料复合体的弹性模量，这些理论基于对无限大压电介质椭圆型夹杂的三维电弹性精确解，有效弹性模量为 9×9 阶矩阵。传统的连续介质力学压痕法测得的薄膜（或涂层）的等效弹性模量^[60,61]，由于未考虑压电效应引起的材料非线性，不能用来准确地测定压电薄膜的弹性模量。随着压电薄膜器件的发展需要，压电薄膜的断裂失效准则与疲劳寿命评估的研究愈来愈重要，从器件的原型和压电薄膜微尺度实验提出了 2 种简单理论模型——致动器模型^[62]和复合梁模型^[63]。其中，Wang^[62]引入有效弹性模量的概念，在致动器模型下进行了线弹性理论的宏观场及裂纹场的理论分析。

4.3.2 断裂韧性

普通陶瓷薄膜表面裂纹的断裂韧性可用 K_{IC} 来表征^[61]。对于压电材料， K_{IC} 则不再适合作为表面裂纹的断裂韧性。Park 等^[64]用 PZT-4 压电材料制成的标准试件进行了混合形裂纹的断裂试验，给出了应变能释放率 $G = G_I + G_{II}$ ，以及 I 型裂纹应变能释放率与临界状态载荷的关系。Suo 等^[65]给出了界面裂纹的应变能释放率，并建议实验测量时同时考虑应力强度因子和电场强度因子的影响。最近，Zheng 等^[66]采用显微压痕断裂方法，研究了退火温度对 PZT 压电薄膜表面断裂韧性的影响，同时，还提出了采用纳米压痕技术测量压电薄膜界面断裂韧性的实验方法^[67,68]。

4.3.3 残余应力

PLD 法制备压电薄膜的过程中, 激光熔融体从非压电性经过相变成为具有压电特性的压电薄膜, 以下 4 种应力对相变都有贡献, 且以残余应力的表现形式存在于压电薄膜中, 目前对压电薄膜残余应力的研究报道较少 [69,70]: (1) 外延应力 (epitaxial stress) σ_{ep} 是薄膜的晶格常数与衬底的晶格常数不匹配所造成; (2) 本征应力 (intrinsic stress) σ_{in} 是由于熔融体中的具有动能的电中性粒子对已沉积的膜层的碰撞所引起; (3) 热应力 (thermal stress) σ_{th} 是由于温度的变化所引起; (4) 相变应力 (transition stress) σ_{tr} 是由于熔融体在相变前是一立方体系结构, 具有单一



的晶格常数 a_0 , 而在逐渐冷却至 T_c 时, 薄膜将会相变成晶格常数为 a 的称为 a 畴和晶格常数为 c 的称为 c 畴的两部分, 即相变应力是由 a 或 c 与 a_0 的失配引起的.

Tsui Y C 等 [71~73] 提出了薄膜沉积过程中残余应力的分析模型. Ching-Prado E 等 [70] 对 PT 薄膜进行了研究, 用 XRD 测得薄膜内晶粒尺寸和平均应力. Yang Z Y 等 [74,75] 用 XRD 法和压痕断裂法 GLFW 模型和 ZCF 模型分别测量了 PLD 法和 MOD 法制备的 PZT 薄膜中的残余应力, 所测得的结果 (图 9 所示) 非常接近.

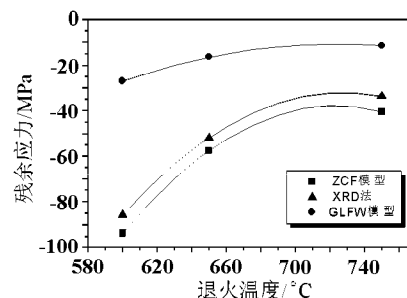


图 9 用 XRD 法和压痕法测出的 PZT 薄膜中残余应力

4.4 压电薄膜的疲劳性能

压电薄膜器件在使用过程中, 因反复充、放电或交变机械应力场作用, 都会导致压电薄膜性能的逐渐衰败, 成为应用器件失效的重要原因.

4.4.1 疲劳的分类

疲劳是指多次极化反转后, 可反转的极化逐渐减小. 按不同载荷将疲劳失效现象可分为 3 类: 电疲劳、机械疲劳和热疲劳. 近年来, 人们已开始研究压电薄膜器件的电疲劳 [76] 或机械疲劳 [77] 引起的失效, 对热疲劳的研究还尚未有过报道.

4.4.2 疲劳机制

根据实验结果, Dawber 等 [78] 提出了具有钙钛矿结构铁电薄膜的疲劳模型, 钟维烈 [58] 将疲劳的起因主要有 3 类:

(1) 内应力是电畴的非 180° 转动在晶体内部形成局部应力. 极化反转中, 应力来不及释放造成微裂纹, 后者破坏了电场的连续性, 使晶体中越来越多的自发极化不能被反转.

(2) 压电薄膜中存在空间电荷, 而且极化反转时可由电极注入载流子形成空间电荷. 空间电荷在极化电荷场的作用下将定向排列, 对极化起“屏蔽”作用, 对电畴造成钉扎效应 (图 10), 使这些极化很难参

与反转过程.

(3) 电场作用下电化学反应使薄膜内电导增大, 导致可反转电荷量随反转次数增加而成对数减小. 经若干次反转后, 导电区域扩展了, 极化反转不再发生于两电极之间, 而是发生于两个缺氧的树枝状区域之间, 它们间的距离较小, 电场较强, 所以反转速率变大.

4.4.3 疲劳寿命

近年来, 选择材料的组成和采用适当的工艺来减小疲劳效应两方面都取得了很大的进展. 人们 [51] 用 Sol-Gel 制备的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (钛酸铋) 薄膜在反转 10^8 次后极化无任何变化, 反转 10^{10} 次后极化下降约 13%. 日本松下公司和美国 Symetrix 公司联合组宣布已获得反转 5×10^{12} 后剩余极化仅降低 5% 的薄膜. 在工艺方面, 针对空间电荷对电畴的钉扎作用, 提出了用强电流退钉扎的方法. 图 10 对 KNO_3 (硝酸钾) 和 PZT 薄膜, 施加电压大于正常工作电压 (5V) 就有退钉扎作用.

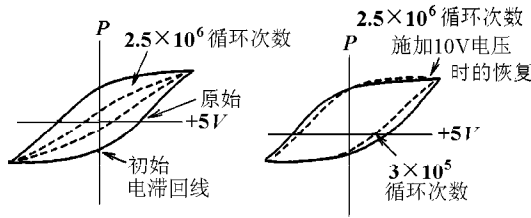


图 10 KNO₃ 铁电薄膜和 Sol-Gel PZT 薄膜的退钉扎效应

4.5 损伤与断裂行为

大块压电体材料的损伤与断裂问题，通常考虑为表面或内部裂纹的产生和扩展 [79,80]。而也有文献 [60,62,81] 讨论了压电薄膜的断裂行为。压电体和铁电体的高畴变应变 (switching strain) 和低断裂韧性特征成为了限制铁电材料发展的两大难题 [82]，其耦合性能的复杂性使得人们从微细宏观来考虑理论模型的建立，并从电载荷、热载荷等不同载荷下的失效现象来研究失效的原因和机理。目前，许多理论模型和实验方法被用于不同载荷下压电陶瓷材料的断裂行为研究，但由于缺乏对断裂机理的充分理解，研究的结果离散性很大 [83]，特别是在电载荷情况下，不同研究人员的实验数据甚至是相互矛盾的。这就使得人们不得不考虑用统计学的方法来进行研究压电陶瓷材料的断裂行为。对压电薄膜体系的进一步研究报道还不多见。以下就压电薄膜的损伤与断裂行为研究中的主要问题进行一些讨论。

4.5.1 理论模型的建立

由于缺乏对压电薄膜体系界面层的微细观机制的认识，很难给出相应的微细观力学理论模型。若利用现有的某些位错模型或晶体滑移模型，又很难测试出实验结果与这些模型下的理论结果进行对比。Li 和 Dunn [84,85] 建立细观力学模型，采用晶体热模量和电弹性模量等效的方法，分析了在外部载荷和本征场作用下压电膜的平均场。Wang 和 Meguid [62] 提出了简单促动器模型，分析了部分脱层和完全脱层的两种界面裂纹情况，见图 11。Zhou 和 Hashida [63] 提出了复合梁模型用于热胀涂层体系的分析研究，基于这一思想，复合梁模型下的弹性理论分析，也将成为研究压电薄膜体系损伤与断裂行为的一种方法。同时，它有可能与标准弯曲试件的薄膜微尺度实验结合起来，成为由宏观理论与微细观实验相结合向微观机制过渡的一种途径。

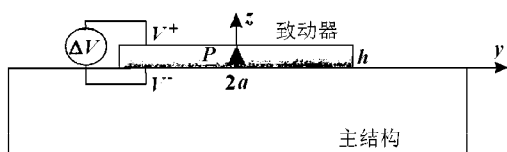


图 11 简单促动器模型

4.5.2 无损时压电薄膜的压电响应

压电薄膜体系在不同载荷下，控制方程是完全不同的；分析模型的不同几何尺寸及各种约束，导致连续条件和边界条件也不相同。因此，控制方程组的求解实质上变成了数学方程的解耦过程，这些工作是相当复杂的，通常很难求得解析解。Wang 和 Meguid [62] 只是讨论了电场作用下薄膜的压电响应，其模型简化的最大特点是电场沿厚度均匀分布，同时忽略基底弯曲变形，界面剪应力特征积分方程表达了体系的力-电耦合行为，用 Chebyshev 多项式表达界面剪应力

$$\bar{\tau}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{1-\eta^2}} \sum_{j=0}^{\infty} d_j T_j(\eta) \quad (1)$$

定义一个新的剪应力特征因子 (SSSF)，它受到致动器外形、基底材料和界面结合情况的影响。应该指出，当考虑机械加载或热冲击时，简单促动器模型是完全不能使用的。Zheng 等 [86] 将激光辐射的热分析与压电材料势函数表达相结合，研究了在激光作用下压电薄膜的热、力、电耦合响应。

4.5.3 压电薄膜损伤对压电特性的影响

对于无限大压电介质，一般分析方法是首先提出表面裂纹或界面裂纹模型，然后进行宏观裂尖场分析，最后进行 J -积分的计算。Suo 等 [80] 对于平面问题的裂纹研究表明，即使对于各向异性材料，当远场受 $\{\sigma_{ij}^{\infty}, D_2\}$ 作用时，其关于应力场的三个强度因子和关于电场的应力强度因子

$$\begin{aligned} k_1 &= \sqrt{\pi a} \sigma_{22}^{\infty}, & k_2 &= \sqrt{\pi a} \sigma_{21}^{\infty}, \\ k_3 &= \sqrt{\pi a} \sigma_{23}^{\infty}, & k_4 &= \sqrt{\pi a} D_2^{\infty} \end{aligned} \quad (2)$$

其中 a 为半裂纹长度。能量释放率为

$$G = \frac{1}{4} \mathbf{k}^T \mathbf{H} \mathbf{k} \quad (3)$$

其中 $\mathbf{k} = \{k_2, k_1, k_3, k_4\}$ ， \mathbf{H} 为与弹性模量、压电系数和介电常数有关的 4×4 常数矩阵。而界面裂纹的裂尖场为

$$t = \frac{k r^{i\epsilon}}{\sqrt{2\pi r}}, \quad t_3 = \frac{k_3 r^{\kappa}}{\sqrt{2\pi r}}, \quad t_4 = \frac{k_4 r^{-\kappa}}{\sqrt{2\pi r}} \quad (4)$$

其中 $t = t_1 + it_2 (i = \sqrt{-1})$; $t_i = \{\sigma_{22}, \sigma_{21}, \sigma_{23}, D_2\}$; $k = k_1 + ik_2$, k_i 为应力强度因子， r 为裂尖的极半径， ϵ 和 κ 为二相材料参数。这样，能量释放率可以表示为如下的形式

$$G = \frac{\boldsymbol{\omega}^T (\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \boldsymbol{\omega}}{4 \cosh^2 \pi \epsilon} |k|^2 + \frac{\boldsymbol{\omega}_3^T (\mathbf{H} + \overline{\mathbf{H}}) \boldsymbol{\omega}_4}{4 \cosh^2 \pi \epsilon} k_3 k_4 \quad (5)$$

其中 $\omega, \omega_3, \omega_4$ 为相应特征根的特征向量。

压电薄膜的损伤与断裂行为与无限大压电介质是不相同的, 以上给出的作用载荷与表面裂纹和界面裂纹的能量释放率关系式不能套用, 这是因为压电薄膜材料的裂纹及扩展, 一定会受到厚度效应、界面效应、器件外形与基底约束的交互影响。

4.5.4 压电薄膜的电致断裂

应用于器件的压电薄膜常承受较强的直流电场, 这将使得压电薄膜体系内电极以及制备过程中产生的缺陷或裂纹附近, 产生较强的电场集中与应力集中。另一方面, 铁电陶瓷十分脆弱, 其断裂韧性仅为 $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 左右, 因此, 在实际使用过程中, 常常会出现由于电场作用而导致的断裂行为——电致断裂 (electric fracture)。由于该问题的出现限制了压电薄膜材料的广泛应用和微电子元器件性能的提高, 因而其可靠性问题变得尤为突出与重要。杨卫^[82]对铁电薄膜的电致断裂行为进行了系统地研究和讨论, 首先从高畴变应变和低断裂韧性、多层共烧铁电陶瓷的断裂、层厚效应和断裂路径等方面, 讨论了电致断裂现象的基本特征。进而从力电耦合学的角度, 探讨线性压电、弛豫铁电体和畴变型铁电三类典型本构关系下, 宏观场耦合所造成的缺陷场特征。最后从力电畴变学理论来解释铁电材料的失效机理, 并提出几种增韧的方法。例如, 可通过合理的极化来提高铁电材料在受载方向的断裂韧性, 也可以在铁电致动器的实际运作时通过施加负向电场来提升其断裂韧性。

5 压电薄膜材料的热点问题

人们用脉冲激光沉积法、磁控溅射法、溶胶凝胶法和金属有机源分解法制备出了多种铅基压电薄膜, 借助于各种手段对其微观结构、磁畴、相变过程、压电系数的测量、应用过程中如疲劳现象等进行了较多的研究, 而且在微马达、原子力显微镜等多方面得到了初步应用^[87,88]。但由于压电薄膜从制备本身, 性能分析以及使用过程中可能遇到的问题极其复杂, 人们远未达到“真正制备出适于不同使用环境的优质薄膜且对其性能作出正确评价”的目标。尤其是该薄膜在服役过程中, 不可避免地要出现多次开、启动或者重复充放电, 会在薄膜内部产生一些热和电 (或者外加的热和电载荷), 而膜与基底材料性能的差异, 由于尺度效应膜与大块的压电材料存在较大差异, 这些都被人们所忽略。因此用脉冲激光熔融法 (ablation) 制

备压电薄膜材料时人们将可能集中关注以下 2 个方面: (1) 在用脉冲激光熔融法制备压电薄膜材料时, 如何寻找影响膜质量参数如微观结构、压电系数、破坏阈值等与制备参数如激光功率密度、膜厚、基底温度、脉宽, 以及靶的前处理、膜的后处理中各种影响参数的无量纲关系; (2) 研究这种膜在服役过程中遭遇到的热 - 力 - 电载荷下的耦合响应及衰败规律和破坏机制。具体体现在以下 5 个热点问题:

(1) 制备参数和单晶压电薄膜 由于脉冲激光沉积法制备压电薄膜的实验中, 激光束的空间分布、脉冲频率、脉冲宽度、脉冲功率、激光波长、激光束与靶材的相互作用过程、衬底温度、衬底材料的特性等众多参数都影响着膜的特性。因此, 目前虽然人们已认识到或进行了一些分析和研究各种参数对成膜特性的影响, 但究竟是哪几种基本的无量纲参数影响着膜的特性, 仍有待研究。而单晶压电体表现出有超高的压电系数, 但即使是大块的单晶压电体也很难制备, 最近 Fu 和 Cohen 在 Nature 报道了他们已制备出了具有超高压电系数的单晶压电体^[4]。因此, 寻找合适的制备参数来制备单晶压电薄膜将是具有极大的诱惑力。

(2) 相变规律与工艺参数 用脉冲激光沉积法制备压电薄膜的过程中, 必须在合适的工艺参数下激光熔融体在居里点温度 T_c 附近从非压电性经过相变成为具有压电特性的压电薄膜, 这个过程中外延应力, 本征应力, 热应力和相变应力对相变都有贡献, 最后, 都以残余应力的表现形式存在于压电薄膜中。因此在压电薄膜形成过程中, 相变规律与无量纲工艺参数间的关系将是研究重点。

(3) 热 - 力 - 电耦合响应 压电薄膜在服役过程中, 不可避免地会遭遇到电的载荷, 机械力的载荷和热的载荷, 这三者造成膜的响应是相互耦合的。从研究压电薄膜的本构关系来研究这种热 - 力 - 电耦合响应也是非常必要的。

(4) 疲劳机制 压电材料经过多次使用后极化率将会降低, 即功能会逐渐衰败并完全丧失。压电薄膜材料同样会遇到这种疲劳现象。而压电薄膜材料的疲劳机制与大块压电材料又有很大不同, 因此, 研究压电薄膜材料的疲劳机制将是一个重点。

(5) 破坏效应与尺寸效应 压电薄膜材料因制备过程而在膜内必定有残余应力, 再加上膜和基底性能的差异, 膜本身晶格常数的不同 (如 a 畴和 c 畴可能同时存在)。另一方面, 无论是膜的物理性质如热传导

系数, 比热等, 还是力学性质如本构关系, 断裂韧性都与其大块材料有较大不同. 因此, 膜的变形和极化率与载荷的非线性将会导致压电薄膜材料出现比较大的变形和比较大的变形梯度(界面附近), 进而可能导致以膜内的垂直裂纹, 界面混合裂纹的形式导致压电薄膜材料的完全破坏. 因此, 应用微尺度理论和应变梯度理论^[84,85,89]来研究压电薄膜材料的破坏特性将是材料科学, 断裂力学的一个重要生长点.

参 考 文 献

- Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(4): 797~818
- Scott J F, Araujo C A P. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, 246: 1400~1405
- Sayer M, Sreenivas K. Ceramic thin films: fabrication and applications. *Science*, 1990, 247: 1056~1060
- Fu H X, Cohen R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, 2000, 403: 281~283
- Xu Y H. Ferroelectric Materials and Their Applications. North-Holland, 1991
- Choi W K, Choi S K, Lee H M. Relationship between domain structure and film thickness in epitaxial PbTiO₃ films deposited on MgO (001) by reactive sputtering. *J Mater Res*, 1999, 14(12): 4677~4684
- Floquet N, Hector J, Gaucher P. Correlation between structure, microstructure, and ferroelectric properties of PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ integrated film: influence of the sol-gel process and the substrate. *J Appl Phys*, 1998, 84(7): 3815~3826
- Sugiyama S, Takagi A, Tsuzuki K. (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ films by multiple electrophoretic deposition/sintering processing. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(9B): 2170~2173
- Kang Y M, Bae S C, Ku J K, et al. Preparation of epitaxial PbTiO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 40~45
- Setter N, Colla E L, eds. Ferroelectric Ceramics: Tutorial reviews, theory, processing, and applications. Basel: Birkhauser Verlag, 1993
- 周益春, 段祝平, 解伯民. 强激光破坏机制研究进展. *力学与实践*, 1995, 17(1): 10~18
- Ready J F. Effects of high-power laser radiation. New York: Academic Press, 1971
- 吴锦雷, 吴全德. 几种新型薄膜材料. 北京: 北京大学出版社, 1999
- Saenger K L, et al. Lead zirconate titanate films produced by pulsed laser deposition. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 200: 115~120
- Kidoh H, Ogawa T, Yashima H, et al. Influence of laser fluence on structural and ferroelectric properties of lead-zirconate titanate thin films prepared by laser ablation. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(9B): 2167~2169
- Kidoh H, Ogawa T, Morimoto A, et al. Ferroelectric properties of lead-zirconate-titanate films prepared by laser ablation. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(25): 2910~2912
- Otsubo S, Maeda T, Minamikawa T, et al. Preparation of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ films by laser ablation. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29(1): L133~L136
- Okuyama M, et al. Preparation of PbTiO₃ thin film on Si by ArF excimer laser ablation. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32(9B): 4107~4110
- Martin M J, Zaldo C, Mendiola J. Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ thin films prepared by laser ablation of ceramic targets. *Appl Sur Sci*, 1996, 96-98: 823~826
- Chiang C K, et al. Lead zirconate-titanate thin films prepared by the laser ablation technique. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 200: 133~137
- Ando S, Konakahara K, Okamura S, et al. Effect of laser energy density on the fabrication of Ba₂NaNb₅O₁₅ thin films by pulsed laser ablation. *Jpn Appl Phys*, 1997, 36(9B): 5925~5929
- Watanabe Y, Tanamura M, Matsumoto S, et al. Laser power dependence of particulate formation on pulse laser deposited films. *J Appl Phys*, 1995, 78(3): 2029~2036
- Imai T, Okuyama M, Hamakawa Y. PbTiO₃ thin films deposited by laser ablation. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(9B): 2163~2166
- Morimoto A, et al. Influence of laser irradiation and ambient gas in preparation of PZT films by laser ablation. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 191: 31~36
- Chrisley D B, Horwitz J S, Grabowski K S. In situ growth of PbZr_xTi_{1-x}O₃ thin films by pulsed deposition. *Mat Res Soc Symp*, 1990, 191: 25~30
- Tanata H, et al. Preparation of PbTiO₃ thin films at low temperature by an excimer laser ablation technique. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(19): 2354~2356
- Lu X M, Zhu J S, Huang X F, et al. Laser-induced phase transformation from amorphous to perovskite in PbZr_{0.44}Ti_{0.56}O₃ films with the substrate at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(16): 2015~2017
- Verardi P, Dinescu M, Craciun F, et al. Oriented PbZr_xTi_{1-x}O₃ thin films obtained at low substrate temperature by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 1997, 311: 171~176
- 罗皓, 郑学军, 周益春. 脉冲激光沉积法制备 PZT 铁电薄膜及衬底温度对膜的影响. *中国激光*, 2000, 28(6): 570~572
- Ramkumar K, et al. Ferroelectric thin films deposited by laser ablation. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 200: 121~126
- Li C R, et al. Structural properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃/Yb₂Cu₃O_{7-δ} heterostructures on SrTiO₃ substrates. *J Mat Sci*, 1998, 33: 1783~1787
- Kholkin A L, et al. Self-polarization effect in Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 1998, 22: 515~523
- Kholkin A L, Boiarkine O, Setter N. Transient photocurrents in lead zirconate titanate thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(1): 130~132
- Kholkin A L, Setter N. Photoinduced poling of lead titanate zirconate thin films. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(19): 2854~2856
- 言智, 郑学军, 周益春, 唐新桂. 脉冲激光热冲击对 PZT 压电薄膜性能的影响. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(9): 372~375
- 罗皓. 脉冲激光沉积法制备 PZT 压电薄膜及实验参数对成膜特性的影响. [硕士论文], 湖南: 湘潭大学, 2000
- Lee J, Satari A, Pletter R L. Growth of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films pulsed deposition. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(14): 1643~1645
- Tantigate C, Lee J, Satari A. Processing and properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(13): 1611~1613
- 罗皓, 杨芝茵, 周益春, 郑学军. 压电薄膜材料 PZT 的脉冲激光法制备及其力学性能. *力学* 2000. 白以龙, 杨卫主编. 北京: 气象出版社, 2000. 438~439
- 王树彬, 韩杰才, 杜善义. 压电陶瓷 / 聚合物复合材料的制备工艺及其性能研究进展. *功能材料*, 1999, 30(2): 113~117

- 41 Pompe W, Gong X, Suo Z, Speck J S. Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films. *J Appl Phys*, 1993, 74(10): 6012~6019
- 42 Speck S, Pompe W. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films, I. theory. *J Appl Phys*, 1994, 76(1): 466~476
- 43 Speck S, Seifert A and Pompe W. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films, II. experimental verification and implications. *J Appl Phys*, 1994, 76(1): 477~483
- 44 Iijima K, Tomita Y, Takayama R, Ueda I. Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. *J Appl Phys*, 1986, 60(1): 361~367
- 45 Lee K S, Kang Y M, Baik S. Determination of domain structure and abundance of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films grown on MgO(001) by rf magnetron sputtering. *J Mater Res*, 1999, 14(1): 132~141
- 46 Ren S B, Lu C J, Shen H M, Wang Y N. In situ study of the evolution of domain structure in free-standing polycrystalline PbTiO₃ thin films under external stress. *Phys Rev B*, 1997, 55(6): 3485~3489
- 47 Tsunekawa S, Fukuda T, Ozaki T, et al. Atomic force and scanning electron microscopic observations of surface and domain structures of BaTiO₃ films and bulk crystals. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(11): 1486~1488
- 48 Petersen G A, et al. Excimer laser deposition of highly oriented PLZT thin films. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1990, 200: 127~132
- 49 Park S B, et al. Measuring strain distribution during mesoscopic domain reorientation in a ferroelectric material. *J Engng Mater Tech*, 1998, 120: 1~6
- 50 Martin M J, Mendiola J, Zaldo C. Influence of deposition parameters and substrate on the quality of pulsed-laser-deposited Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ ferroelectric films. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(10): 2542~2548
- 51 Echeverria F, Skeldon P, Thompson G E, et al. Sectional examination of thin films by atomic force microscopy. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1998, 1(1): 24~26
- 52 Sakashita Y, Segawa H. Dependence of electrical properties on film thickness in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films produced by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1993, 73(11): 7857~7863
- 53 Ren S B, Lu C J, Liu J S, et al. Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO₃ thin film. *Phys Rev B*, 1996, 54(20): R14337~R14340
- 54 Zhu J S, et al. Size effects of 0.8SrBi₂Ta₂O₉-0.2Bi₃TiNbO₉ thin films. *J Appl Phys*, 1998, 83(3): 1610~1612
- 55 Chattopadhyay S, Ayyub P, Palkar V R, Multani M. Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO₃. *Phys Rev B*, 1995, 52(18): 13177~13183
- 56 Kholkin A L, Calzada M L, Ramos P, et al. Piezoelectric properties of Ca-modified PbTiO₃ thin films. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(23): 3602~3604
- 57 Kholkin A L, Wüthrich C, Taylor D V, Setter N. Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films. *Rev Sci Instrum*, 1996, 67(5): 1935~1941
- 58 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1998
- 59 Dunn M L, Taya M. Micromechanics predictions of the effective electroelastic moduli of piezoelectric composites. *Int J Solids Structures*, 1993, 30(2): 161~175
- 60 Bahr D F, Robach J S, Wright J S, et al. Mechanical deformation of PZT thin films for MEMS applications. *Mater Sci Engng*, 1999, A259: 126~131
- 61 Diao D F, Kato K, Hokkirigawa K. Fracture mechanisms of ceramic coatings in indentation. *AMSE Journal of Tribology*, 1994, 116: 860~869
- 62 Wang X D, Meguid S A. On the electroelastic behaviour of a thin piezoelectric actuator attached to an infinite host structure. *Int J Solids Structures*, 2000, 37: 3231~3251
- 63 Zhou Y C, Hashida T. Delamination cracking in thermal barrier coating system. *Trans ASME J Engng Gas Turbines Power*, 2002, 124(4): 922~930
- 64 Park S, Sun C T. Fracture criteria for piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(6): 1475~1480
- 65 Suo Z, Kuo C M, Barnett D M, Willis J R. Fracture mechanics for piezoelectric ceramics. *J Mech Phys Solids*, 1992, 40: 739~765
- 66 Zheng X J, Zhou Y C, Zhong H. Dependence of fracture toughness on annealing temperature in PZT thin film produced by metal organic decomposition. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(3): 578~584
- 67 Zheng X J, Zhou Y C, Liu J M, Li A D. Interfacial adhesion analysis of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectrics thin films by nano-indentation test. *Physics Letters A*, 2002, 304(3-4): 110~113
- 68 郑学军, 周益春. 纳米压痕法测量 PZT 压电薄膜的界面强度. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(9): 367~371
- 69 Zheng X J, Yang Z Y, Zhou Y C. Residual stress in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films deposited by metalorganic decomposition. *Scripta Materialia*, 2003, 49(1): 71~76
- 70 Ching-Prado E, et al. Raman spectroscopy and x-ray diffraction of PbTiO₃ thin film. *J Appl Phys*, 1995, 78(3): 1920~1925
- 71 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 23~33
- 72 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 2: Cylindrical geometry. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 34~51
- 73 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 3: Further development and applications. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 52~61
- 74 Yang Z Y, Zhou Y C, Zheng X J, Yan Z, Bignall G. The determination of residual stress in PZT thin film prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(19): 1541~1544
- 75 Zhou Y C, Yang Z Y, Zheng X J. Residual stress and ferroelectric properties in PZT thin film prepared by pulsed laser deposition. *Surface and Coating Technology*, 2003, 162(2-3): 202~211
- 76 杨卫. 电致失效力学. 力学进展, 1996, 26(3): 338~351
- 77 Khachatryan K. Mechanical fatigue in thin films induced by piezoelectric strains as a cause of ferroelectric fatigue. *J Appl Phys*, 1995, 77(12): 6449~6455
- 78 Dawber M, Scott J F. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8): 1060~1062
- 79 陈增涛, 余寿文. 压电介质损伤、断裂力学研究的现状. 力学进展, 1999, 29(2): 187~196
- 80 Suo Z, Hutchinson J W. Interface crack between two elastic layers. *Int J Fract*, 1990, 43: 1~18
- 81 余寿文. 复杂微力电系统的细观尺度力学. 力学进展, 1995, 25(2): 249~259

- 82 杨卫. 电致失效力学. 北京: 清华大学出版社-Springer 出版社, 2001
- 83 Zhang T Y, Fu R, Zhao M H, Tong P. Overview of fracture of piezoelectric ceramics. *Kry Engineering Materials*, 2000, 183-187: 695~706
- 84 Li J Y, Dunn M L. Analysis of microstructural fields in heterogeneous piezoelectric solids. *Int J Engin Sci*, 1999, 37: 665~685
- 85 Li J Y, Dunn M L, Ledbetter H. Thermoelastoelectric moduli of textured piezoelectric polycrystals: Exact solutions and bounds for film textures. *J Appl Phys*, 1999, 86(8): 4626~4634
- 86 Zheng X J, Zhou Y C, Nin M Z. Thermopiezoelectric response of a piezoelectric thin film PZT-6B deposited on MgO(100) substrate due to a continuous laser. *Int J Solid Structure*, 2002, 39(15): 3935~3957
- 87 Murlat P, Kohli M, Maeder T, Kholkin A, Brooks K and Setter N. Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators for micromotors. *Sensors and Actuators A*, 1995, 48: 157~165
- 88 Fujii T, Watanabe S, Suzuki M, Fujiu T. Application of lead zirconate titanate thin film displacement sensors for the atomic force microscope. *J Vac Sci Tech*, 1995, B13(3): 1119~1122
- 89 Fleck N A, Hutchinson J W. Strain gradient plasticity. *Adv Appl Mech*, 1997, 33: 295~361

PREPARATION, MICRO-STRUCTURE AND PROPERTIES OF LEAD-BASED PIEZOELECTRIC THIN FILMS *

ZHENG Xuejun ZHOU Yichun YANG Zhiyin

Institute of Fundamental Mechanics and Material Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Faculty of Material and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

Abstract Piezoelectric thin films have recently received considerable attention for their attractive physical properties, including high dielectric, pyroelectric, piezoelectric and electrooptic properties. The excellent properties of the thin films promise potential applications in the fields of high integration. The advances of lead-based piezoelectric thin films are reviewed in the present paper. The review focuses on the following three fields: the preparation method, the micro-characterization and their properties. Two methods of preparation for the piezoelectric thin films are discussed: the pulsed laser deposition (PLD) and the solution-gelation (Sol-Gel). With respect to their characterization, the discussions are mainly on the domain structure, the different characterizations of the piezoelectric thin films and the relevant bulk materials. The properties are the parameters which describe the mechanical, electrical, electromechanical couple properties, phase traction as well as residual stress in piezoelectric thin film processing. The failure characterizations are also discussed in the field. In the end of the paper, we propose some fields which may be studied in the future.

Keywords lead-based piezoelectric thin film, pulsed laser deposition, solution-gelation, micro-structure, properties

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10072052)