

La掺杂对不同Zr/Ti梯度锆钛酸铅薄膜性能的影响

张 帅, 杨志峰, 邹赫麟*

大连理工大学, 辽宁 大连

收稿日期: 2022年4月19日; 录用日期: 2022年5月13日; 发布日期: 2022年5月20日

摘 要

本文基于溶胶凝胶法在Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)基底上, 利用自发的离子扩散效应, 采用梯度补偿的方法制备了不同梯度的PZT薄膜, 同时研究了镧掺杂对不同梯度锆钛酸铅薄膜的晶向结构、微观形貌、介电性能、铁电性能以及疲劳性能的影响。XRD图谱显示无掺杂的单层薄膜和无梯度薄膜均呈现(100)取向, 而梯度增强薄膜呈现随机取向, 掺杂的PZT薄膜(100)取向被抑制, SEM结果分析表明样品为完全的钙钛矿结构, 无梯度薄膜具有更高的介电系数, 掺杂明显提高了介电系数, 达到了1196.2, 剩余极化强度得到改善, 2Pr达到了26.21 μC/cm², 此时的矫顽场强Ec为44.4 kV/cm, 疲劳测试结果表明, 掺杂的无梯度薄膜疲劳性能得到了明显改善。

关键词

浓度梯度, PZT薄膜, La掺杂, 溶胶凝胶

Effects of La Doping on the Properties of Different Zr/Ti Gradient Lead Zirconate Titanate Thin Films

Shuai Zhang, Zhifeng Yang, Helin Zou*

Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

Received: Apr. 19th, 2022; accepted: May 13th, 2022; published: May 20th, 2022

Abstract

Lead zirconate titanate PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT) films with different Zr/Ti gradients were prepared on
*通讯作者。

Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates via sol-gel method based on spontaneous ion diffusion effects. The effects of lanthanum doping on the crystal orientation structure, microstructure, dielectric properties, ferroelectric properties, and fatigue properties of the films with different gradients were studied. X-ray diffraction (XRD) shows that both single-layer films and gradient-free films exhibited (100) orientation, while random orientation is observed in gradient-enhanced films. Scanning electron microscope (SEM) analysis detected dense perovskite structures in the samples. Gradient-free film shows the higher dielectric coefficients, which are also improved significantly by doping, reaching 1196.2. Moreover, the better ferroelectric properties with a residual polarization strength of 26.21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a coercive field strength of 44.4 kV/cm are obtained in the gradient-free film. The fatigue test results show that the fatigue performance of the doped gradient-free film has been significantly improved.

Keywords

Concentration Gradient, PZT Film, La Doping, Sol-Gel

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

PbZr_xTi_{1-x}O₃(PZT)近年来受到了广泛的研究和关注,特别是组分在准同形相界附近的 PZT 薄膜,因其优异的介电铁电、压电性,应用更加广泛[1] [2]。Huang N 使用高分辨率同步加速器 XRD 技术探索了 PZT 相图的形态边界,对于 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ 附近的组成,通过单斜相的连接,从菱形相到四方相,不少于 3 个等价能量态共存[3]。通过这种域的域重组, PZT 的极化率增强,其介电常数和压电特性也得到增强[4]。因此,整个薄膜的组成均匀性在机电性能的优化中起着至关重要的作用[5] [6] [7]。

在溶胶凝胶沉积薄膜的情况下,虽然铅损失是众所周知的,通常由前驱体过量补偿[8]。在化学溶液沉积膜的成核和生长过程中,由于 PbTiO₃ 和 PbZrO₃ 的相对成核能, Zr/Ti 比的组成梯度随膜厚度的变化而变化。这种梯度减少了薄膜在所准同型相界附近的成核体积, Zr/Ti 比控制更具挑战性[5] [6] [9]。Calame 等人研究结果表明,使用几种前驱体溶液降低该梯度可显著提高压电系数[5] [10] [11]。这使得整个 PZT 薄膜被限制到准同形相界附近状态相中。

近年来,引入掺杂离子进行 PZT 薄膜改性被广泛研究。有学者通过掺杂 Mn、Gd、Sm、Nd、La、Nb 等金属元素[1] [2] [12] [13] [14] [15] [16]来改性 PZT 薄膜,从而提高 PZT 薄膜的性能。La³⁺可以用来取代钙钛矿中的 Pb²⁺离子,产生铅空位,铅空位的产生促使了畴壁的运动,从而提高了 PZT 薄膜的压电性能[17]。但是研究 La 掺杂对不同浓度梯度的薄膜尤其是无梯度薄膜的研究较少。本文利用前驱液 Zr/Ti 不同和热处理时 Zr⁴⁺离子和 Ti⁴⁺离子的扩散,采用了梯度补偿的方法,制备了不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜,研究了 La 掺杂对不同浓度梯度薄膜的晶向、微观形貌、介电性能和铁电性能影响。

2. 实验步骤

本文基于溶胶凝胶法制备 PZT 薄膜,三水合醋酸铅(Pb(CH₃COO)₂·3H₂O)、钛酸四丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)和五水硝酸锆(Zr(NO₃)₄·5H₂O)分别为 PZT 前驱液提供所需的 Pb²⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺,其中乙二醇甲醚(C₃H₈O₂)作为有机溶剂,乙酰丙酮(C₅H₈O₂)作为络合剂,起到稳定的作用。甲酰胺(CH₃NO)用来提升前驱液的塑性以防止进行退火时产生裂纹,36%的乙酸(CH₃COOH)用来调节溶液的 pH 值。药品来源均来自国药集团

生产, 纯度为分析纯。由于在退火时, Pb 元素会以 PbO 的形式聚集在薄膜表面后挥发, 所以本文以过量 20% 的 Pb 进行配比。分别制备了标称成分为 $\text{Pb}_{1.2}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT53)、 $\text{Pb}_{1.2}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (PZT40)、 $\text{Pb}_{1.2}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ (PZT60)、 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PLZT53)、 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (PLZT40) 和 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ (PLZT60) 的 PZT 前驱液。对于所有的薄膜, 选用 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 为基底, 厚度分别为 200 nm, 50 nm, 200 nm, 300 nm。对于所有的 La 掺杂薄膜中, 首先在基底上旋涂厚度为 90 nm 的(PLZT53)为种子层, 赋予薄膜优先的晶体学方向。该种子层以低速 600 r/s, 高速 2500 r/s 进行旋涂, 以 450°C 下热解 5 min, 600°C 下热解 7 min。采用单一的 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PLZT53)前驱液制备了单层(SL(La))薄膜, 工艺流程和种子层制备方式相同。使用 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (PLZT40) 和 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ (PLZT60) 的 PZT 前驱液用于制备梯度增强薄膜(GE(La))和无梯度薄膜(GF(La))。为了提高薄膜的组成梯度, 分别将 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (PLZT40)和 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ (PLZT60)依次进行旋涂, 并进行 450°C 热解, 最后在每一次双层上进行 600°C 进行退火结晶, 获得了梯度增强的薄膜(GE(La))。同样, 为了降低 B 位点阳离子的梯度, 获得理想的梯度薄膜, 三层 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$ (PLZT60)、 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PLZT53)、 $\text{Pb}_{1.18}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ (PLZT40)分别进行旋涂沉积和 450°C 的热解, 然后按照 Calame 等人描述的方法进行一次 600°C 的退火结晶[5], 制得了无梯度薄膜 GF(La)。本工作的 SL(La)、GE(La)、GF(La)薄膜的制备如图 1 所示。重复流程制备了厚度约为 1.4 μm 的 PZT 薄膜。同理, 无掺杂的 SL、GE、GF 薄膜的制备与上文相同。

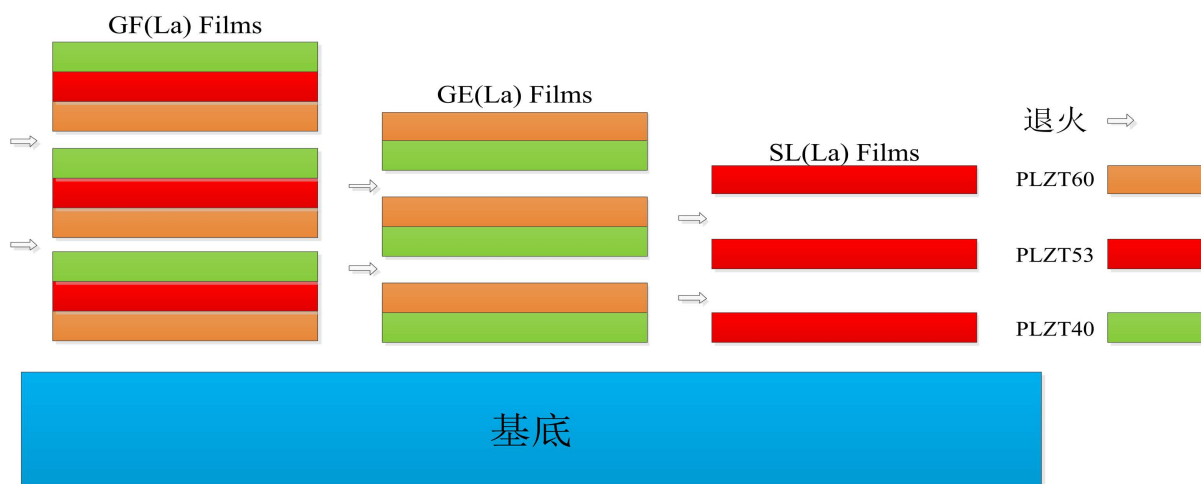


Figure 1. Diagram of the preparation method of gradient-free film, gradient enhanced film, and single-layer PZT film
图 1. 无梯度薄膜, 梯度增强膜, 及单层 PZT 膜制备流程图

PZT 薄膜的晶向结构和择优取向使用 X-ray 衍射仪(D8 Discover, 德国 BRUKER 公司), 在室温布拉格角为 20°~60°, 步长为 0.35°的条件下用 Cu-K α 射线进行分析。PZT 薄膜(111)晶向的择优取向度 α 可以采用公式(1)表征:

$$I_{(111)} = I_{(111)} / \{I_{(001)} + I_{(100)} + I_{(110)} + I_{(111)}\} \quad (1)$$

其中 $I_{(001)}$, $I_{(100)}$, $I_{(101)}$, $I_{(110)}$, $I_{(111)}$ 分别表示(001), (100), (101), (110), (111)晶向的衍射峰强度。由于(101)平面的强度在大多数样品的 XRD 中可以忽略不计, 因此在计算中通常不考虑晶格平面。使用场发射扫描电镜(SU8220, Hitachi, Japan)观察 PZT 压电薄膜的微观形貌。使用精密阻抗分析仪(4294 A, 安捷伦科技有限公司, 美国)测量 PZT 压电薄膜的介电常数和介电耗损, 测试条件为: 室温, 1 V 电压, 频率为 0.1~100 kHz。使用改进的 Sawyer-Tower 电路表征 PLZT 压电薄膜的铁电性能。

3. 结果与讨论

3.1. PZT 薄膜的晶向及微观形貌表征

图 2 是不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的 XRD 图谱。从图 2 中可以发现, 所有样品均表现为没有焦绿石相的钙钛矿结构, 与未掺杂的 PZT 薄膜相比, La 掺杂的 SL 薄膜(100)取向度从 63%降至 48.7%。根据最低表面能理论, (100)晶向生长所需的成核能量低于其他晶向的成核能量, 在高温退火过程中时, (100)晶向生长速率远大于其他晶向的生长, 所以 PZT 薄膜表现为(100)择优取向[18]。因此, 未掺杂 PZT 薄膜表现为(100)择优取向, 而 La 掺杂的 SL 薄膜的晶向取向度降低, 原因是而 La^{3+} 会聚集在晶界处, 影响晶粒的正常生长。GE 薄膜呈现明显的随机取向, 100、110、200 呈现均占 1/3 左右, 并且 La 掺杂并没有改善这种趋势。而在 GF 薄膜中, 无掺杂的 PZT 薄膜中, 呈现(100)的优先取向, 但是 La 掺杂改变了这种取向, 主要表现为(111)和(200)的择优取向, 显然 La 掺杂对 GF 薄膜的(100)取向抑制更为明显。

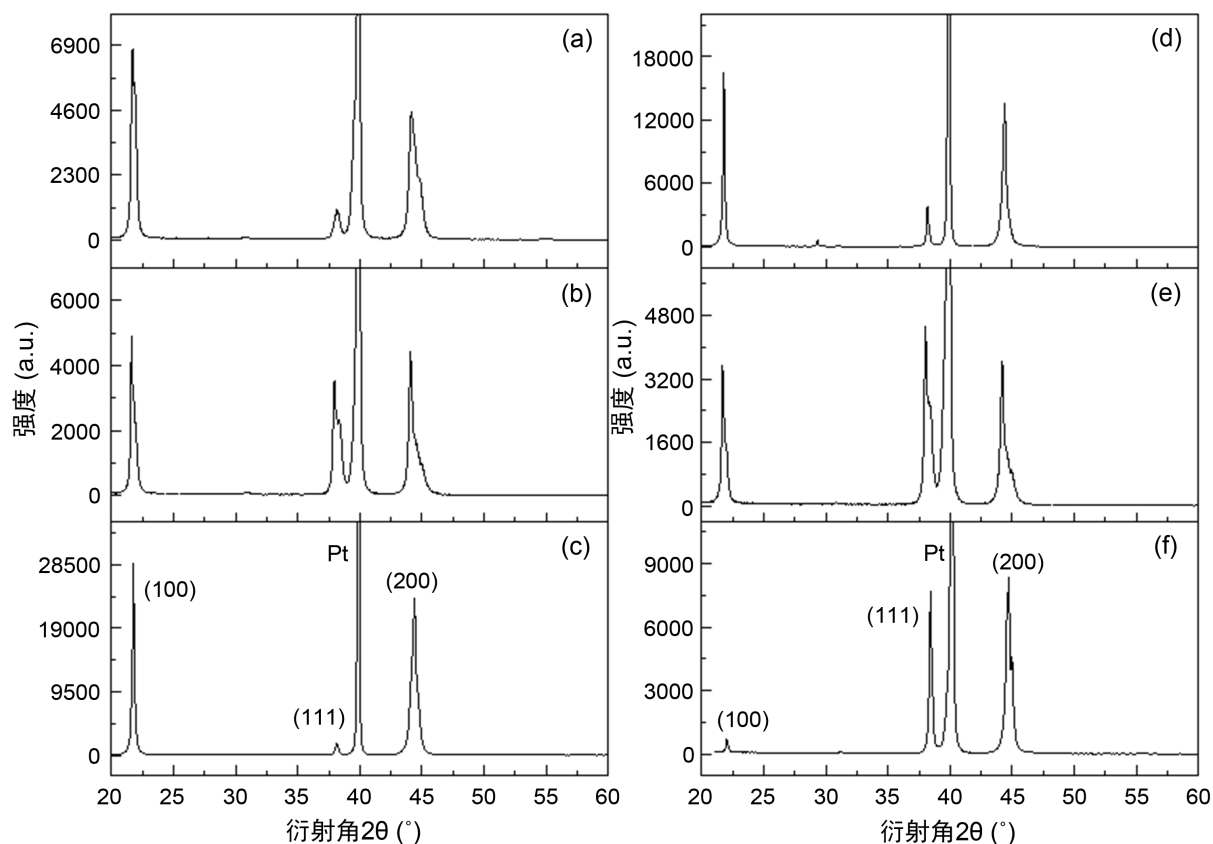


Figure 2. XRD patterns of (a) SL; (b) GE; (c) GF; (d) SL-La; (e) GE-La; (f) GF-La thin films

图 2. (a) SL; (b) GE; (c) GF; (d) SL(La); (e) GE(La); (f) GF(La)薄膜的 XRD 图谱

图 3 是不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的截面扫描电镜图。从图中可以发现, PZT 呈明显的致密钙钛矿柱状结构, 并且可以明显看出由于不同 Zr/Ti 比退火产生的分层结构。结合图 3 可以看出, 与未掺杂的 PZT 薄膜相比, 尤其是 GF(La)和 GE(La)薄膜, 它们的致密性和连续性更好, 柱状结构更明显, 原因可能是掺杂有助于柱状结构的生长。此外, 在 GE、GF、GE(La)和 GF(La)薄膜中, 可以观察到由不同 Zr/Ti 比退火引起的层状结构。

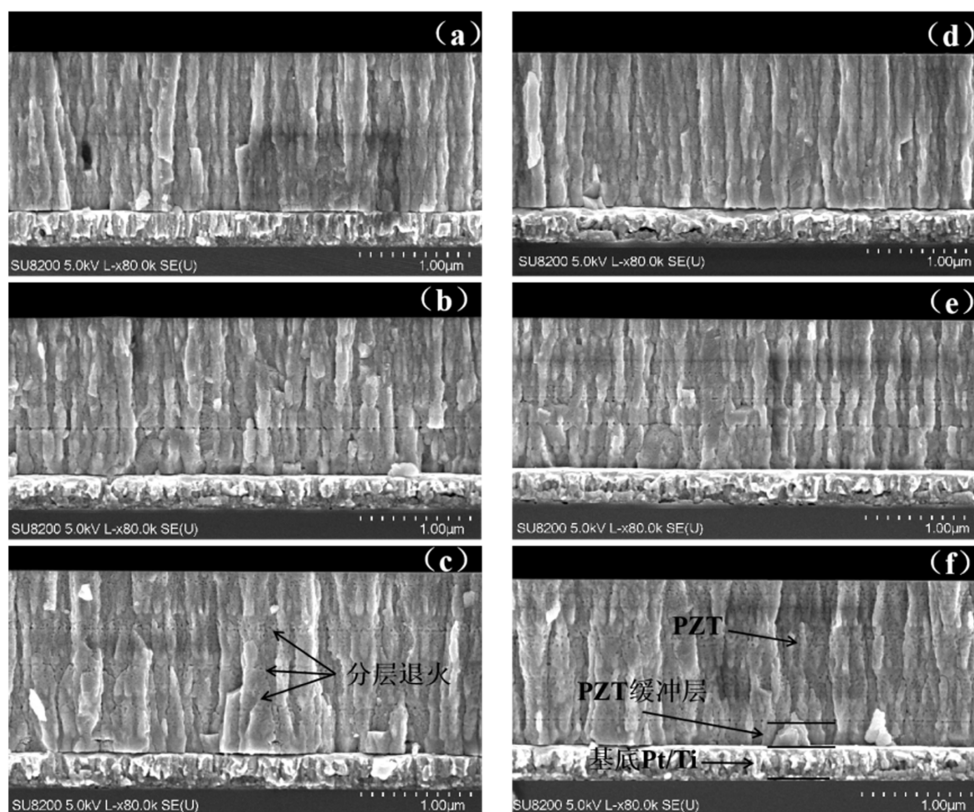


Figure 3. XRD patterns of (a) SL; (b) GE; (c) GF; (d) SL-La; (e) GE-La; (f) GF-La Cross-sectional SEM image of the film
图 3. (a) SL; (b) GE; (c) GF; (d) SL(La); (e) GE(La); (f) GF(La)薄膜的截面扫描电镜图

3.2. PZT 薄膜的介电性能表征

图 4 是不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的相对介电常数和介电损耗随频率变化曲线。从图 4(a) 中可以看出 PZT 薄膜的相对介电常数随测试频率的增加而减小, 这是介电材料的基本特性。当频率较低时, 压电薄膜具有多种极化现象, 如空间电荷、偶极子、电子、离子等这使得薄膜在低频时取得更大的介电常数; 频率增加, 部分粒子极化失效, 介电常数下降[14]。不同于介电常数, 如图 4(b)所示, 介电损耗随着频率的增加而不断上升, 尤其是 GE 和 SL 薄膜, 介电损耗迅速增加, 原因可能是外在损失或偶极滞后, La 掺杂的 PZT 薄膜随频率的增加缓慢, 并且损耗低于未掺杂的 PZT 薄膜, 这可归因于 La^{3+} 对偶极滞后的抑制作用。

从图 4(a)上可以看出, 在 La 掺杂的 PZT 薄膜中, GF 薄膜均具有最大的相对介电常数, GE 薄膜相对介电常数最小。在 La 掺杂的 PZT 薄膜中, GF 薄膜与 SL 相比, 相对介电常数增加了 8%, 相对于 GE 薄膜, 相对介电常数则增加了 21%。而在无掺杂的 PZT 薄膜中, GF 薄膜和 SL 具有相似的相对介电常数, 但远远大于未掺杂的 GE 薄膜, 这是因为介电响应的增强的程度也取决于整体成分梯度的程度: 远离 MPB 的成分变化可能会阻碍构造的电偶极子相互作用, 就像 GE 薄膜的情况一样。相反, GF 和 SL 薄膜没有周期性的四方菱面体界面, 为介电响应提供额外的贡献。然而, GF 薄膜的整体成分保持在更接近 MPB 的处, 因此 GF 薄膜的介电常数略高于 SL 薄膜[19]。La 掺杂的 PZT 薄膜中, 相对于未掺杂的 PZT 薄膜, GE 薄膜的相对介电常数增加了 21%, 多于 SL 薄膜 7%, 接近于 GF 薄膜的 21%, 可以看出掺杂对 GF 薄膜和 GE 薄膜提升较大, 相对介电常数的增加主要是由于 La^{3+} 取代了 Pb^{2+} , 产生铅缺位, 铅空位的产生促使了畴壁的运动, 晶格发生畸变, 局部应力减小, 有利于电畴的翻转, 增加介电常数[20] [21]。

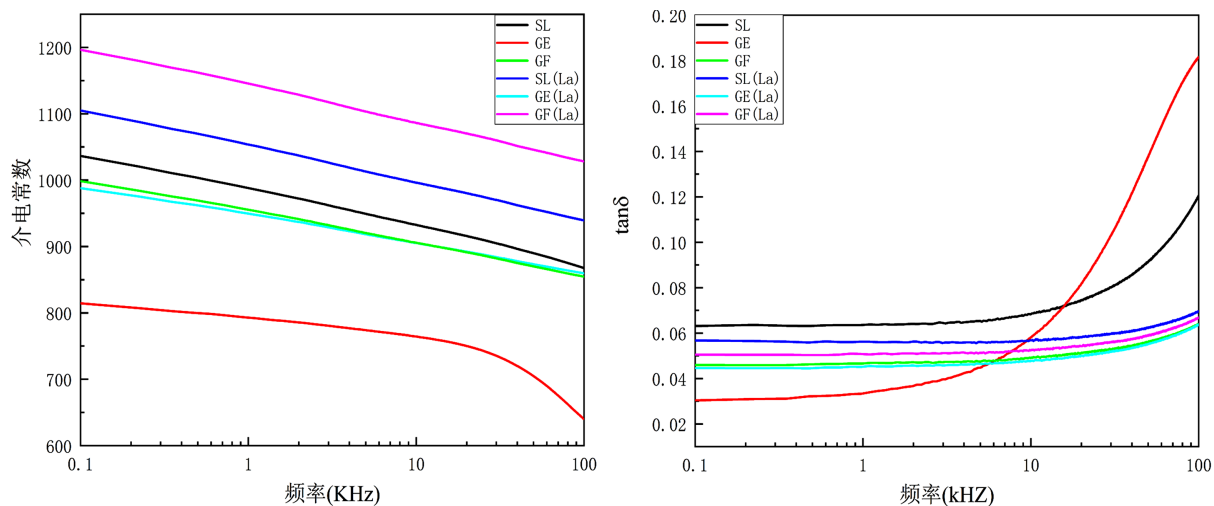


Figure 4. Dielectric properties of PZT films and PLZT films with different concentration gradients: (a) Dielectric constant; (b) Dielectric loss

图 4. 不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的介电性能: (a) 介电常数; (b) 介电耗损

3.3. PZT 薄膜的铁电性能分析

图 5 展示了不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的铁电性能。所有的样品均表现为饱和的电滞回线, 相比与不掺杂的 PZT 薄膜, La 掺杂的 GF、GE 和 SL 薄膜的剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c 均有所提高, 薄膜对称性得到了改善。表 1 显示各薄膜的铁电性能参数, 结合表 1 可以看出, 其中掺杂对 GE 和 SL 薄膜影响较为明显, 对 GF 影响较小, SL 薄膜具有更加优异的铁电性能。铁电性能优于不掺杂 PZT 薄膜的原因可能是低浓度 La 的 PZT 薄膜提高了 PZT 薄膜的极化率, 提高了晶体的各向异性和 c/a 比从而使得铁电性能得到提升。此外, 与 SL 薄膜和 GE 薄膜相比, GF 薄膜的磁滞回线有着更明显的顺时针旋转, 可以表明 GF 薄膜残余应力更高[22], 此时 $2P_r$ 达到了 $26.21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 E_c 为 $44.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

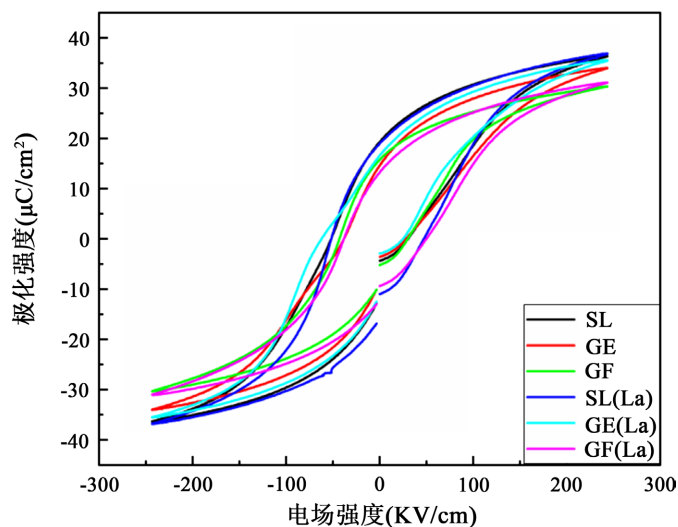


Figure 5. Variation curves of polarization intensity of PZT films and PLZT films with different concentration gradients as a function of electric field intensity

图 5. 不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜的极化强度随电场强度变化曲线

Table 1. Ferroelectric performance parameters of PZT films and PLZT films with different concentration gradients
表 1. 不同浓度梯度的 PZT 薄膜和 PLZT 薄膜铁电性能参数

薄膜类型	$-P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$+P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
SL	-12.90	19.20	32.10	41.1
GE	-10.12	14.52	24.64	33.2
GF	-10.07	15.72	25.79	36.6
SL(La)	-16.86	18.91	35.77	49.4
GE(La)	-12.48	16.58	29.06	43.6
GF(La)	-13.06	13.15	26.21	44.4

3.4. PZT 薄膜的疲劳性能分析

未掺杂和掺杂的无梯度 PZT 薄膜的疲劳特性曲线的函数关系如下图 6 所示。在 10 kHz、双极正弦波振幅为 ± 25 V 条件下测试了极化反转次数所引起的疲劳行为，所有样品都随极化反转次数的增加而出现极化衰减的情况。在经过 10^6 极化反转后所有薄膜未出现明显的极化损耗，表明薄膜具有良好的耐疲劳性能。在循环 10^8 次后，未掺杂的 PZT 薄膜的剩余极化率下降为初始值的 43.2%，La 掺杂的 PZT 薄膜分别下降为原来的 63.1%，这主要是由于引入适量的 La^{3+} 后， La^{3+} 取代 Pb^{2+} ，正电荷增加，铅空位增加，而铅空位有利于电畴反转，改善了无梯度 PZT 薄膜的极化反转能力[23]。

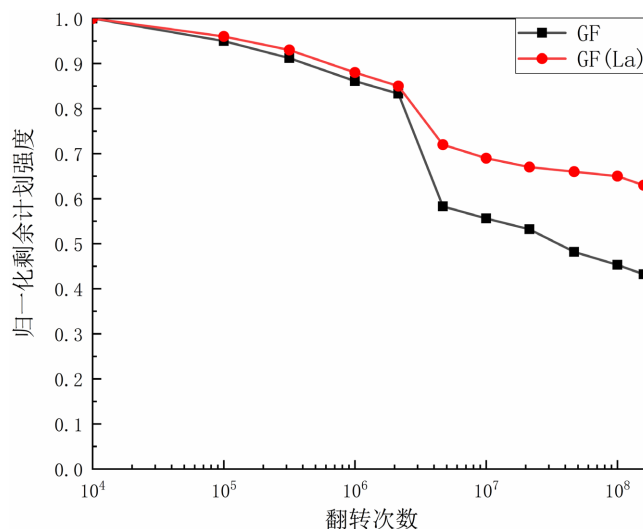


Figure 6. Fatigue characteristic curves of undoped and doped ungraded PZT films
图 6. 未掺杂和掺杂的无梯度 PZT 薄膜的疲劳特性曲线

4. 结论

本文采用溶胶凝胶法在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)基底上，利用自发的离子扩散效应制备了不同梯度的 PZT 薄膜，同时研究了镧掺杂对这种不同梯度锆钛酸铅薄膜的 XRD 图谱、SEM 图像、介电常数、介电损耗、电滞回线和疲劳曲线实验结果进行对比分析，结果表明：XRD 图谱显示单层薄膜和无梯度薄膜呈现(100)取向，而梯度增强薄膜呈现随机取向，La 掺杂降低了不同浓度梯度薄膜的(100)取向度，SEM 结果表明样品为完全的钙钛矿结构，并可以通过 SEM 图像看到明显的界面分层。无梯度薄膜相比于其

他浓度梯度的 PZT 薄膜, 具有更高的介电系数, 掺杂也明显提高了介电系数, 达到了 1196.2, 剩余极化强度得到改善, $2Pr$ 达到了 $26.21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 此时的矫顽场强 E_c 为 $44.4 \text{ kV}/\text{cm}$, 磁滞回线有着更明显的顺时针旋转, GF 薄膜残余应力更高。和未掺杂的无梯度 PZT 薄膜相比, 经 10^8 次反转后, 下降为原来的 63.1%, 掺杂的无梯度薄膜疲劳性能得到了明显改善。因此, 无梯度的锆钛酸铅镧薄膜可用于压电喷墨打印头、压电微型驱动器和铁电存储器等微电子机械器件。

参考文献

- [1] Xin, H., Ren, W., Wu, X., *et al.* (2013) Effect of Mn Doping on Structures and Properties of Chemical Solution Deposited Lead Zirconate Titanate Thick Films with (100) Preferential Orientation. *Journal of Applied Physics*, **114**, Article ID: 027017. <https://doi.org/10.1063/1.4812226>
- [2] Prabu, M., Shameem Banu, I.B., Gobalakrishnan, S., *et al.* (2013) Electrical and Ferroelectric Properties of Undoped and La-Doped PZT (52/48) Electroceramics Synthesized by Sol-Gel Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **551**, 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.095>
- [3] Huang, N., Liu, Z., Wu, Z., *et al.* (2003) Huge Enhancement of Electromechanical Responses in Compositionally Modulated $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. *Physical Review Letters*, **91**, Article ID: 067602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.067602>
- [4] Kornev, I.A. and Bellaiche, L. (2003) Unusual Thermodynamic Properties and Nonergodicity in Ferroelectric Superlattices. *Physical Review Letters*, **91**, Article ID: 116103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.116103>
- [5] Calame, F. and Mural, P. (2007) Growth and Properties of Gradient Free Sol-Gel Lead Zirconate Titanate Thin Films. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 062907. <https://doi.org/10.1063/1.2472529>
- [6] Brooks, K.G., Reaney, I.M., Klissurska, R., *et al.* (1994) Orientation of Rapid Thermally Annealed Lead Zirconate Titanate Thin Films on (111) Pt Substrates. *Journal of Materials Research*, **9**, 2540-2553. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2540>
- [7] Choi, T. and Lee, J. (2005) Structural and Dielectric Properties of Artificial $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ Superlattices Grown by Pulsed Laser Deposition. *Thin Solid Films*, **475**, 283-286. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.024>
- [8] Zhang, R., Wang, X., Zhang, S., *et al.* (2021) Effect of Dy Doping on the Crystal Orientation, Microstructure, and Electrical Properties of PDZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 3612-3620. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05108-6>
- [9] Ledermann, N., Mural, P., Baborowski, J., *et al.* (2003) {100}-Textured, Piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films for MEMS: Integration, Deposition and Properties. *Sensors and Actuators A: Physical*, **105**, 162-170. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(03)00090-6)
- [10] Kwok, C.K. and Desu, S.B. (1993) Low Temperature Perovskite Formation of Lead Zirconate Titanate Thin Films by a Seeding Process. *Journal of Materials Research*, **8**, 339-344. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0339>
- [11] Mural, P. (2006) Texture Control and Seeded Nucleation of Nanosize Structures of Ferroelectric Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **100**, Article ID: 051605. <https://doi.org/10.1063/1.2337362>
- [12] Mohiddon, M.A., Kumar, A. and Yadav, K.L. (2007) Effect of Nd Doping on Structural, Dielectric and Thermodynamic Properties of PZT (65/35) Ceramic. *Physica B: Condensed Matter*, **395**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.09.022>
- [13] Shannigrahi, S.R., Tay, F.E.H., Yao, K., *et al.* (2004) Effect of Rare Earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) Ion Substitutions on the Microstructural and Electrical Properties of Sol-Gel Grown PZT Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 163-170. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00316-9)
- [14] Ranjan, R., Kumar, R., Behera, B., *et al.* (2009) Effect of Sm on Structural, Dielectric and Conductivity Properties of PZT Ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, **115**, 473-477. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.017>
- [15] Sun, H., Zhang, Y., Liu, X., *et al.* (2015) The Effect of Mn/Nb Doping on Dielectric and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Prepared by Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **74**, 378-386. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3608-x>
- [16] Shannigrahi, S.R., Choudhary, R.N.P. and Acharya, H.N. (1999) X-Ray, SEM and Dielectric Studies of Gd-Modified Sol-Gel-Prepared Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution. *Materials Letters*, **39**, 318-323. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00027-0)
- [17] 许文才, 李奇, 王富安, 等. 镧掺杂 PZT 薄膜的制备和表征[J]. 机电技术, 2017(4): 76-79+85.
- [18] Yamaguchi, S., Ueno, A. and Morishima, K. (2012) Stable Ejection of Micro Droplets Containing Microbeads by a

-
- Piezoelectric Inkjet Head. *Journal of Micro-Nano Mechatronics*, **7**, 87-95. <https://doi.org/10.1007/s12213-012-0047-z>
- [19] Bastani, Y. and Bassiri-Gharb, N. (2012) Enhanced Dielectric and Piezoelectric Response in PZT Superlattice-Like Films by Leveraging Spontaneous Zr/Ti Gradient Formation. *Acta Materialia*, **60**, 1346-1352. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.030>
- [20] Sahoo, B. and Panda, P.K. (2013) Effect of Lanthanum, Neodymium on Piezoelectric, Dielectric and Ferroelectric Properties of PZT. *Journal of Advanced Ceramics*, **2**, 37-41. <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0039-z>
- [21] Tong, S., Narayanan, M., Ma, B., *et al.* (2013) Effect of Lanthanum Content and Substrate Strain on Structural and Electrical Properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Thin Films. *Materials Chemistry and Physics*, **140**, 427-430. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.067>
- [22] Griggio, F. and Trolrier-Mckinstry, S. (2010) Grain Size Dependence of Properties in Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Titanate Films. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 024105. <https://doi.org/10.1063/1.3284945>
- [23] Chen, D., Wang, X., Zhang, R., *et al.* (2019) Effects of Pr Doping on Crystalline Orientation, Microstructure, Dielectric, and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}_{1.2-1.5x}\text{Pr}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 20816-20822. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02448-w>