

# SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 铁电薄膜的制备工艺 及薄膜生长机理研究\*

黄 平<sup>1)†</sup> 徐廷献<sup>2)</sup> 崔彩娥<sup>1)</sup>

1) 太原理工大学理学院, 太原 030024)

2) 天津大学材料学院, 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072, )

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 7 月 26 日收到修改稿)

以氯化铋、硝酸铋和钛酸丁酯为原料, 柠檬酸为络合剂, 乙二醇为交联剂, 无水乙醇为钛酸丁酯的溶剂, 盐酸为硝酸铋的溶剂, 去离子水为氯化铋的溶剂, 配制了稳定的 SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(SBTi)前驱液. 采用溶胶凝胶工艺, 在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基片上制备了 *a* 轴取向增强的 SBTi 铁电薄膜. 研究了一次性晶化快速退火工艺、两层晶化快速退火工艺、逐层晶化快速退火工艺以及成膜次数对薄膜结晶性、微观结构和生长行为的影响. 实验结果表明, 逐层快速退火工艺可有效抑制焦绿石相的形成, 随着涂覆次数的增加, 薄膜的结晶性变好; 由于 SBTi 晶体生长的各向异性及单层膜厚对晶体沿(119)方向生长的限制, 随着涂覆次数的增加, SBTi 薄膜(119)峰和(200)峰的强度逐渐增大, 而(00*l*)峰的强度反而略有减小, 从而使  $K(200)/K(119)$ ,  $K(200)/K(0010)$ ,  $K(119)/K(0010)$  逐渐增大.

关键词: 铁电薄膜, 钛酸铋铋, 逐层快速退火工艺, 生长行为

PACC: 7780, 6855, 8115

## 1. 引 言

用于铁电随机存取存储器(ferroelectric random access memory, FRAM)的铁电薄膜, 要求有与现有的 DRAM 技术兼容的制备温度, 较大的剩余极化强度和优良的抗疲劳特性. 在铁电薄膜中, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>(lead zirconate titanate, PZT)由于其大的剩余极化强度, 低的矫顽场, 低的制备温度而受到广泛的关注. 然而, 当用 Pt 作为 PZT 薄膜的电极时, PZT 存在严重的疲劳问题<sup>[1,2]</sup>. 同时, 由于 PZT 中含有大量的氧化铅, 在制备和使用过程中, 会给环境和人类健康带来损害. 随着环境保护和人类社会可持续发展的需求, 人们将研发热点转向环境友好的铋层钙钛矿结构铁电薄膜. 在铋层钙钛矿铁电薄膜中, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)材料具有优良的抗疲劳特性, 但其剩余极化强度较低, 沉积温度较高<sup>[3]</sup>; Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 具有较大的剩余极化强度和较低的合成温度, 但其抗疲劳特性较差<sup>[4]</sup>. SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(SBTi)也是典型的铋层类钙钛矿结构铁电薄膜, 具有较好的抗疲劳特性(经

10<sup>11</sup>次极化反转 2*P<sub>r</sub>*, 几乎无变化), 与 SBT 相比, SBTi 中 Bi 含量较高, 高的 Bi 含量可降低薄膜的合成温度, 从而可以明显降低 SBTi 薄膜的合成温度<sup>[5]</sup>.

对铋层类钙钛矿结构铁电晶体, 当 *m* 为偶数时, 自发极化沿 *a* 轴方向, 沿 *b* 轴和 *c* 轴方向的自发极化强度为零<sup>[6,7]</sup>; 当 *m* 为奇数时自发极化强度方向位于 *a-c* 平面, 但其沿 *c* 轴方向的分量很小<sup>[8]</sup>. 通过液相法制备的铋层类钙钛矿结构铁电薄膜, 在以 Pt 或重掺杂单晶 Si 为底电极时薄膜一般由 *c* 轴和(11*l*)取向晶粒组成(对 SBT, *l* = 5, 对 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, *l* = 7, 对 SBTi, *l* = 9), 这些晶粒的极轴平行于铁电薄膜, 或与薄膜的法线之间的夹角很大, 这导致薄膜的剩余极化强度较低. 为提高薄膜的极化强度, 希望能够调节铋层钙钛矿结构铁电薄膜的结晶行为, 促进 *a* 轴取向晶粒的生长. 1999 年, Hu 等人通过逐层晶化快速退火工艺制备了 SBT 薄膜, 发现薄膜的(200)取向晶粒明显加强<sup>[9]</sup>; 2001 年, Lijima 采用相同工艺制备了 SBT 薄膜, 发现随着层数的增加, *a* 轴取向晶粒的生长得到加强, 而且随着每层厚度的减小, *a* 轴取向晶粒增强的效果更加明显<sup>[10]</sup>. 2004 年, Chen 等人

\* 国家自然科学基金重大项目(批准号 59995520)Nippon Sheet Glass Foundation for Materials Science and Engineering(301-05544)资助的课题.

† E-mail: huangpinghuangka@163.com

采用相同工艺制备了 Bi<sub>4-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 薄膜, 得出了类似的结论, 同时, 作者初步解释了 *a* 轴取向晶粒的生长得到加强的原因, 但在解释原因时认为在 Pt 电极上 *c* 轴取向晶粒不易于异质成核<sup>[11]</sup>, 此说法有待商榷, 因为 Pt 的晶格常数  $a = 0.3912\text{nm}$ ,  $\sqrt{2}a = 0.5531\text{nm}$  (111) 取向的 Pt 与铋层类钙钛矿结构铁电晶体 *a*, *b* 轴之间的失配很小, 但与 *c* 轴之间的失配却非常大, 因此 Pt 电极应有利于 *c* 轴取向晶粒的成核. 可见 *a* 轴取向晶粒的生长得到加强的原因尚无令人满意的解释.

目前国内对 SBTi 铁电薄膜的研究报道较少, 且主要以采用固相法合成体材料后用脉冲激光沉积制备的薄膜为主, 其原因是国内相关金属有机原料匮乏, 同时采用多种醇盐, 在化学反应过程中由于易水解, 聚合速度不等, 因此不易得到性能稳定的薄膜前驱体溶液. 针对此问题, 本文仅用一种醇盐(其余金属离子源采用可溶性无机盐)为原料, 制备了稳定的 SBTi 前驱液, 实现了原料的国产化, 同时本文采用逐层晶化快速退火工艺, 在 Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt 的衬底材料上制备了 *a* 轴取向增强的 SBTi 铁电薄膜, 研究了成膜次数对薄膜结晶行为影响, 并对 *a* 轴取向晶粒的生长得到加强的原因作了初步解释.

## 2. 实 验

### 2.1. 稳定 SBTi 前驱液的配制

在配制 SBTi 前驱液时, 国产钛源有钛酸丁酯和四氯化钛, 这两种原料价格相差不大, 但由于四氯化钛极易水解, 配制时需要在惰性气体保护下进行, 因此选择钛酸丁酯为钛源; 由于铋和锶的醇盐均未实现国产化, 我们选择硝酸铋为铋源, 氯化锶为锶源, 并以无水乙醇为钛酸丁酯的溶剂, 盐酸为硝酸铋的溶剂, 去离子水为氯化锶的溶剂, 柠檬酸为络合剂, 乙二醇为交联剂. 配制 SBTi 前驱液, 配置时, 硝酸铋过量 10%, 以弥补高温晶化过程中铋的挥发. 因此可将我们的溶胶凝胶工艺称为“半醇盐”溶胶凝胶法.

要配制稳定前驱液, 关键是选择硝酸铋的溶剂, 常用的溶剂有冰醋酸和乙二醇甲醚, 其中乙二醇甲醚是硝酸铋的一种较好的溶剂, 研究表明硝酸铋可以在室温下溶于乙二醇甲醚中, 而它必须在加热条件下才能溶解在冰醋酸中, 由于硝酸铋遇热易分解

生成硝酸氧铋白色沉淀, 因此一些研究者以乙二醇甲醚为硝酸铋的溶剂制备了 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 薄膜<sup>[12]</sup>. 但由于氯化锶、硝酸锶等锶盐均不溶于乙二醇甲醚, 以乙二醇甲醚为硝酸铋溶剂, 实验发现柠檬酸络合的钛溶液与乙二醇甲醚溶解的 Bi 溶液可任意混合并长期稳定放置, 但加入锶盐后溶液中极易产生沉淀. 在大量实验的基础上, 我们选择盐酸为硝酸铋溶剂, 采用如下工艺在室温下制备了 SBTi 前驱液, 实验表明, 采用此工艺配制的 SBTi 前驱液可稳定存放半年以上而不产生沉淀.

1) 配制硝酸铋盐酸溶液: 称量一定量的硝酸铋溶于适量浓盐酸中, 搅拌一定时间至溶液澄清.

2) 配置氯化锶水溶液: 称量一定量的氯化锶, 将其溶于适量的水中, 形成所需浓度溶液.

3) 配置柠檬酸基 Ti 溶液: 将一定量的钛酸丁酯溶于适量的无水乙醇中, 加入一定量的柠檬酸(柠檬酸与总金属离子数的摩尔比为 1:1), 搅拌一定时间至溶液澄清, 形成柠檬酸基 Ti 溶液.

4) 在不断搅拌下, 将氯化锶水溶液缓慢滴入柠檬酸基 Ti 溶液中, 形成无色透明的柠檬酸基 SrTi 溶液.

5) 在不断搅拌下, 将柠檬酸基 Bi 溶液缓慢滴入柠檬酸基 SrTi 溶液中, 并按 H<sub>3</sub>L 与乙二醇的摩尔比为 1:0.01 的比例, 加入乙二醇, 然后通过加入无水乙醇调节前驱液体积, 得到浓度为 0.05mol/L, 澄清透明呈浅黄色的柠檬酸基 SBTi 前驱液.

对于采用柠檬酸为络合剂、乙二醇为交联剂的“半醇盐”溶胶凝胶法制备的前驱液, 虽然柠檬酸的金属络合物之间, 以及柠檬酸的金属络合物与乙二醇之间可以通过酯化反应形成聚酯网络, 但不能形成以金属-氧-金属键相连的胶团, 所以我们采用的“半醇盐”溶胶凝胶法制备的“溶胶”, 与胶体化学中胶体的概念不一样, 而且所制备的溶胶在室温下长期陈放, 也不会转化为凝胶, 只有当溶胶通过蒸发溶剂变为黏性液体, 大分子络合物才能够靠近, 彼此通过氢键相连而形成凝胶, 因此这种方法也被称为“络合-聚合”法或“溶液-凝胶”法. 其重要的特点是金属离子-柠檬酸络合物被柠檬酸与乙二醇之间及柠檬酸之间酯化反应形成的大的网络所限制, 这样可以使各种金属离子的分布非常均匀.

### 2.2. SBTi 铁电薄膜的制备

将经过净化处理的基片在 SBTi 前驱液中浸渍

后,用自动提拉镀膜机以  $2\text{cm}/\text{min}$  的固定速度提拉出来,  $80^\circ\text{C}$  干燥 12h 后以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到  $400^\circ\text{C}$  并保温 10min,使膜上的有机溶剂挥发,有机物分解得到非晶膜,然后采用如下两种热处理工艺,使薄膜达到一定的厚度:一是凝胶膜热解后,重复拉膜及热解过程(在较低温度下进行非晶膜叠加),再在较高温度将多层非晶膜高温退火,如图 1 流程(1)所示(一次性晶化工艺);另一种是在凝胶膜热解后先对非晶膜进行退火,再重复拉膜、热分解及退火过程,即将单层非晶膜在高温下进行结晶热处理,较厚的结晶膜经多次叠加获得,如图 1 流程(2)所示(逐层晶化工艺)。

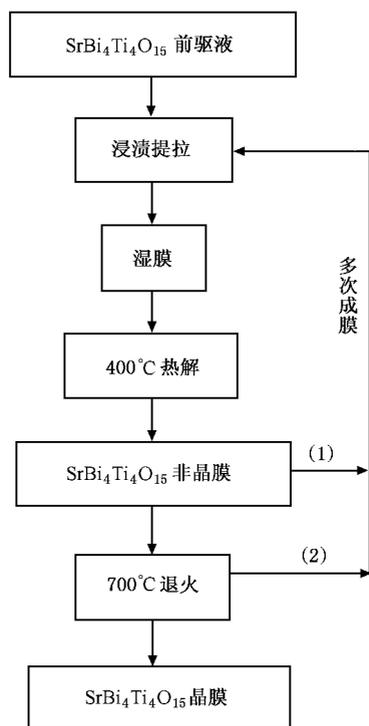


图 1 溶胶凝胶法制备薄膜的流程

铁电薄膜的高温退火通常采用快速退火工艺,快速退火工艺采用的发热体是碘钨灯,其升温速率可达  $100\text{—}300^\circ\text{C}/\text{s}$ 。在本实验中,退火时首先将马弗炉的温度升高到设定温度,然后将薄膜放入已达设定温度的电炉中,以达到快速退火的效果。

### 2.3. 测试

用 STA 449C 型差热-热重分析仪,对凝胶进行差热-热重分析,根据差热-热重曲线制定合理的烧成制度。用 Japan D/max-2500 型 X 射线衍射仪 (SCAN:10.0/70.0/0.02/0.4(sec), Cu  $K\alpha$  靶,  $\lambda =$

$15.4178\text{nm}$ , 电压  $40\text{kV}$ , 电流  $150\text{mA}$ ) 对样品结构进行分析。用 XL-30ESEM 型环境扫描电镜观察样品断面,通过断面测量薄膜厚度。薄膜表面真空溅射 Au 电极后,用 ZT-I 铁电材料参数测试仪测试材料铁电特性。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 热处理工艺的确定

图 2 为 SBTi 凝胶的 DTA 和 TGA 曲线。凝胶的 DTA 曲线显示,在  $205.6^\circ\text{C}$  有一吸热峰,在  $506.2^\circ\text{C}$  有一放热峰。吸热峰是无定形柠檬酸盐分解的结果,放热峰是残留挥发性物质,如碳的分解和燃烧,及部分中间氧化物晶化造成的。与吸热峰和放热峰相对应, TG 曲线可分为两个阶段,第一阶段 ( $< 400^\circ\text{C}$ ), 热失重为  $82.2\%$ , 热失重主要发生在  $250^\circ\text{C}$  附近,对应柠檬酸盐的分解,有机物的挥发。第二阶段为  $457.7\text{—}517.5^\circ\text{C}$  之间,热失重为  $7.5\%$ , 对应残留挥发性物质分解与燃烧。

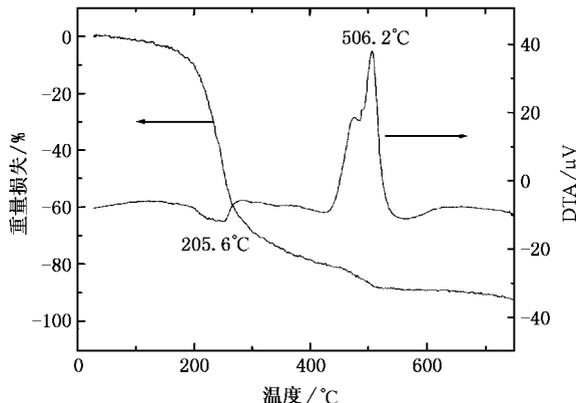


图 2 SBTi 凝胶的 TG-DTA 曲线

根据 TG-DTA 曲线,采用溶液-凝胶法制备 SBTi 薄膜,可采取以下热处理方法:

1) 在  $400^\circ\text{C}$  保温一定时间,使大部分有机物挥发掉,重复拉膜热分解工艺使薄膜达到一定厚度后,在高温下退火使薄膜晶化。2) 在  $400^\circ\text{C}$  保温一定时间,使大部分有机物挥发掉,冷却后通过快速退火使薄膜晶化,重复此工艺使薄膜达到一定的厚度。本文主要采用第 2 种工艺。

### 3.2. 每次成膜厚度的确定

由于每次涂覆制膜时,使用同一种溶液,溶液黏

度、浓度恒定,同时每次拉膜的速率恒定,因此每提拉晶化一次所制得的薄膜厚度一定,为精确测量每提拉晶化一次所得的薄膜厚度,我们测量采用逐层晶化工艺经 50 次拉膜晶化后制备的薄膜厚度,其断面 ESEM 照片如图 3 所示,可以看出薄膜厚度为  $1.1\mu\text{m}$ ,因此每次拉膜晶化所得薄膜的厚度为  $22\text{nm}$ 。

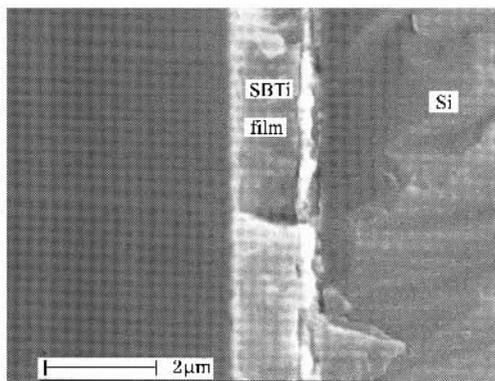


图 3 采用层层晶化工艺,经 50 次拉膜晶化后制备薄膜样品断面的 ESEM 照片

### 3.3. 一次性晶化快速退火工艺和逐层晶化快速退火工艺对薄膜晶体结构的影响

图 4 为通过一次性晶化快速退火工艺和逐层晶化快速退火工艺制备的薄膜(拉膜 16 次)的 XRD 衍射谱,晶化条件为在  $700^\circ\text{C}$  下保温 30min。根据 XRD,随着晶化工艺的不同,薄膜的主晶相发生变化。一次性晶化工艺(因拉膜 16 次后晶化,标记为 16-layer crystallization)制备的薄膜主要由焦绿石相  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  组成,另外从其  $30.4^\circ$  附近的衍射峰比背景峰略高,衍射谱其他角度也出现了 SBTi 的衍射峰可知,薄膜还含有少量的 SBTi 晶体,而通过逐层晶化工艺(layer-by-layer crystallization)制备的薄膜几乎完全由单一的 SBTi 相组成(除在  $29.9^\circ\text{C}$  附近薄膜的衍射峰比背景峰略高外,其他角度均未出现焦绿石相  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的衍射峰,说明薄膜中的焦绿石相基本可以忽略不计)。特别值得注意的是,通过逐层晶化快速退火工艺制备的 SBTi 薄膜的次强峰为(200),其相对强度  $I(200)/I(119) = 0.4018$ ,在卡片号为 33-1320 的 SBTi 标准衍射谱中,此峰的相对强度  $I(200)/I(119) = 0.19$ ,说明通过逐层晶化工艺不仅可以消除焦绿石相,而且可以使薄膜沿中沿(200)方向生长的晶粒得到加强。

关于铋层钙钛矿铁电薄膜中焦绿石相的产生问

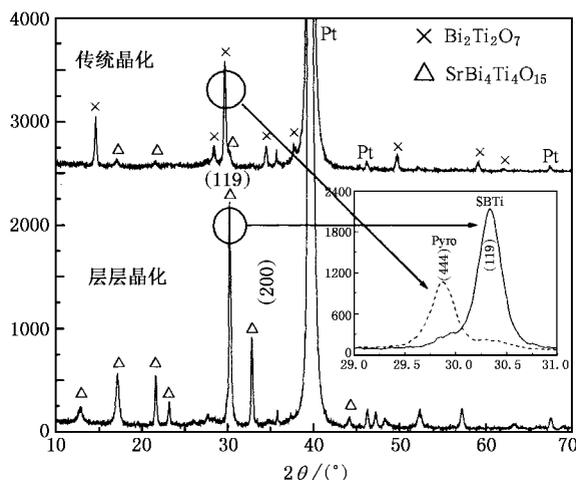


图 4 采用层层晶化快速退火和传统晶化快速退火工艺制备的 SBTi 薄膜的 XRD 谱

题,普遍的观点认为其产生与“金属有机源的选取、溶剂的使用、前体溶液的配制、过量的 Bi 量、湿膜的热分解以及退火条件、基片的种类”等因素有关,如果这些因素均调节适当,通过一次性晶化制备的铋层钙钛矿铁电薄膜的焦绿石相问题并不严重。在我们的实验中,一次性晶化制备的 SBTi 薄膜中含有明显的焦绿石相,说明在决定焦绿石相产生的上述因素中,至少有一种因素的调节不合适。由于采用一次性晶化工艺和逐层晶化工艺的最主要的区别在于晶化的膜厚度,而图 4 中采用逐层晶化工艺可有效抑制焦绿石相的生成,这说明晶化的薄膜的厚度也是决定焦绿石相产生的关键因素之一,在前驱体溶液恒定的条件下,通过调整晶化工艺,可有效抑制焦绿石相的生成,造成这种现象的原因包括以下两个方面:一方面,将薄膜放入  $700^\circ\text{C}$  的马弗炉中,薄膜温度与炉温达到热平衡需要一定的时间,在这段时间内,薄膜表面与内部之间存在温度梯度,薄膜内部必然有一段时间温度处于  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  之间,并且越靠近内部,温度处于  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  之间的时间越长。经过一定的时间,薄膜内部、表面以及炉温之间将达到热平衡。显然,需要晶化的非晶膜越薄,薄膜与炉温达到热平衡所需要的时间越短,同时薄膜内部在  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  之间停留的时间也越短,而这段温度正是焦绿石相形成的最佳时期。采用逐层晶化工艺,每次要晶化的非晶膜很薄,薄膜在  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  之间停留的时间极短,形成的焦绿石相很少,但通过一次性晶化工艺,需要晶化的非晶膜的厚度将是逐层晶化工艺的 16 倍(指本实验),从而使薄膜在  $500\text{—}600^\circ\text{C}$

之间停留的时间较长,薄膜中所形成的焦绿石相较多,虽然通过适当延长保温时间将使一部分焦绿石相转化为铋层钙钛矿相,但薄膜的主要成分仍然是  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

另一方面,采用逐层晶化工艺,底层已经晶化的薄膜可以作为其上沉积的薄膜的籽晶层,这不仅可以降低其上沉积的薄膜晶化所需要的活化能,而且可以降低焦绿石  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相向  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  相转变所需要的活化能,这将有利于  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  薄膜的形成. 因此通过逐层晶化工艺制备的薄膜,几乎不含  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,同时各衍射峰的强度较强,薄膜的结晶性较好. 而采用一次性晶化快速退火工艺制备薄膜,在热解过程中,随着有机络合物的分解,络合键断裂,金属离子变为高表面能离子,具有很高的烧结活性,但此时并未进行结晶热处理,而是重复拉膜、热解工艺. 在拉膜时由于溶胶的吸附,高表面能离子的活性降低. 当非晶膜叠加到一定厚度后进行结晶热处理时,底层的金属离子的活性已降低,只有最上层离子的活性较高,因此整个薄膜的烧结活性较差,导致一次性晶化快速退火工艺制备的铋铋钛薄膜中仍含有大量的焦绿石相.

### 3.4. 逐层晶化快速退火工艺和两层晶化快速退火工艺对薄膜晶相结构的影响

图 5 为通过逐层晶化快速退火工艺和两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜(拉膜 16 次)的 XRD 衍射谱,晶化时热处理条件为在  $700^\circ\text{C}$  下保温 30min. 根据 XRD,两种工艺制备的薄膜均由铋层类钙钛矿结构  $\text{SBTi}$  组成,但通过两层晶化快速退火工艺制备的薄膜的  $c$ -轴取向度远大于通过逐层晶化快速退火工艺制备的薄膜的  $c$ -轴取向度. 由于使用的是同一种溶胶,因此这两种工艺的区别主要在于每次晶化的薄膜的厚度:两层晶化快速退火工艺每次晶化的膜厚是逐层晶化快速退火工艺的两倍,这说明每次晶化的膜厚对组成薄膜的晶粒的取向有很大的影响. 每次晶化的非晶膜较厚时,组成薄膜的晶粒的  $c$ -轴取向度有增加的趋势.

图 6 为通过逐层晶化快速退火工艺和两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的电滞回线,测试频率 10Hz. 可以看出,通过逐层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的剩余极化强度远大于通过两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的剩余极化强度. 由于  $\text{SBTi}$  晶体的自发极化沿  $a$  轴方向,沿  $b$  轴和  $c$

轴方向的自发极化强度为零,而通过两层晶化快速退火工艺制备的薄膜的  $c$ -轴取向度远大于通过逐层晶化快速退火工艺制备的薄膜的  $c$ -轴取向度,因此通过逐层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的剩余极化强度远大于通过两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的剩余极化强度.

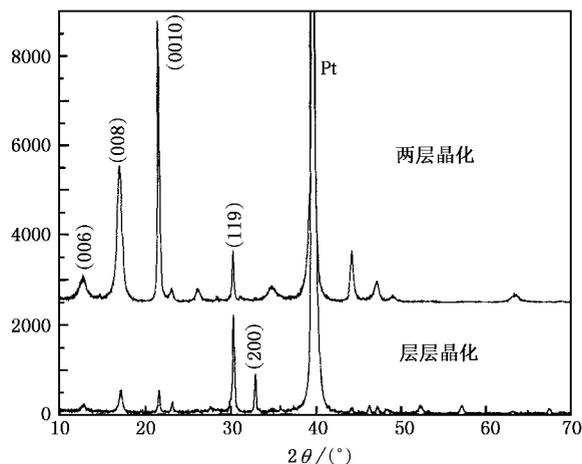


图 5 采用层层晶化快速退火和两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的 XRD 谱

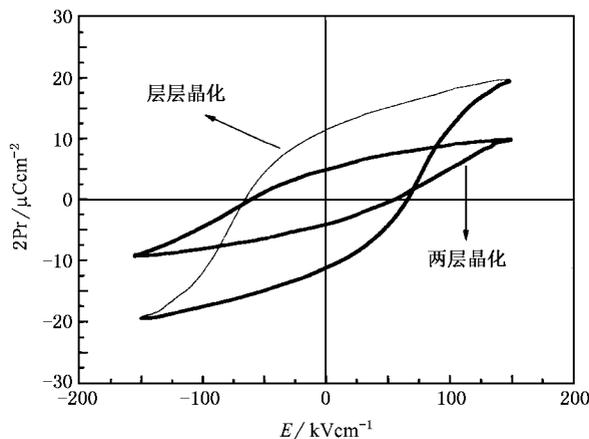


图 6 采用层层晶化快速退火和两层晶化快速退火工艺制备的  $\text{SBTi}$  薄膜的电滞回线

### 3.5. 拉膜次数对薄膜晶体结构的影响

图 7 给出了逐层晶化快速退火工艺制备  $\text{SBTi}$  薄膜时,拉膜次数对材料晶相结构的影响,每次拉膜退火时间均为 30min. 可以看出:1)虽然涂覆次数发生变化,但逐层晶化快速退火工艺制备  $\text{SBTi}$  薄膜的 XRD 谱上均不含焦绿石相  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,进一步证实了前面的分析,即逐层晶化快速退火工艺可有效抑制

焦绿石相的形成. 2) 在退火时间相同的情况下, 随着涂覆次数的增加, 薄膜的结晶性变好. 3) 涂覆次数对 SBTi 薄膜的取向性有很大的影响.

从提高 SBTi 薄膜的剩余极化强度的角度来看, 薄膜中 (200) 取向晶体越多 (001) 取向晶体越少, 材料的剩余极化强度越大. 下面讨论涂覆次数对  $I(200)/I(119)$  和  $I(200)/I(0010)$  的影响. 图 8 为根据 XRD 衍射数据, 计算的  $I(200)/I(119)$  和  $I(200)/I(0010)$  曲线.

$I(0010)$  曲线.

从图 7 结合图 8 可以看出, 在退火时间为 30min 的条件下, 随着涂覆次数的增加, SBTi 薄膜 (119) 峰和 (200) 峰的强度逐渐增大, 但后者增加得更快, 而 (001) 峰的强度随涂覆次数的增加反而略有减小, 导致 (200) 峰的相对强度  $I(200)/I(119)$ ,  $I(200)/I(0010)$  逐渐增大, 并且  $I(200)/I(0010)$  增加得更快.

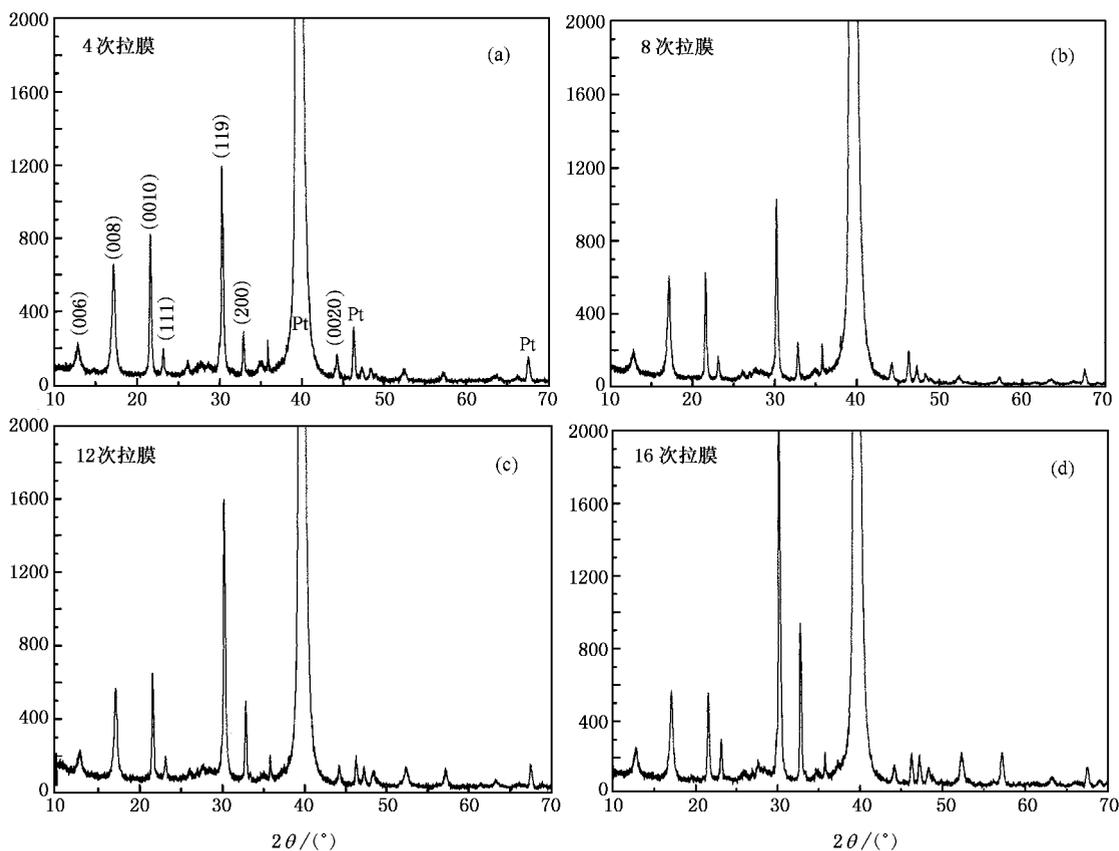


图 7 采用逐层晶化工艺, 不同拉膜次数下制备的 SBTi 薄膜的 XRD 谱

从前面的分析可知, 采用逐层晶化快速退火工艺制备 SBTi 薄膜, 拉膜次数对薄膜的 (200) 峰的相对强度影响很大, 显然通过调节拉膜次数, 可制备出  $a$  轴取向增强的 SBTi 薄膜.

上述现象可用 SBTi 晶体的晶核形成和晶粒生长的取向依赖性来解释. 当第 1 层薄膜涂覆和晶化时, 在 Pt 电极上异质成核是占绝大多数的, 在此阶段, Pt 电极上形成一定浓度的  $c$  轴、 $a$  轴和 (119) 取向 SBTi 晶粒, 其浓度取决于成核的难易程度, 其中  $c$  轴取向晶粒最容易成核 (119) 取向晶粒次之,  $a$  轴取向晶粒最不容易成核, 这是由 SBTi 晶体晶格常数与 Pt 晶体晶格常数之间的失配程度决定的. 在温

度低于 550℃ 时, SBTi 晶体属正交晶系, 空间群为  $A2_1am$ , 25℃ 时,  $a = 0.54507\text{nm}$ ,  $b = 0.54376\text{nm}$ ,  $c = 4.09841\text{nm}$ ; 温度高于 650℃ 时, 四方晶系, 空间群为  $I4/mmm$ , 650℃ 时  $a = 3.87469\text{nm}$ ,  $c = 41.3523\text{nm}$ <sup>[13]</sup>, 而 Pt 的晶格常数  $a = 0.3912\text{nm}$ , 由于采用快速退火工艺, 在极短的时间内非晶膜达到晶化温度 (700℃), 因此形成的晶核属于四方晶系, Pt 与 SBTi 晶体  $a$ ,  $b$  轴之间的失配很小, 但与  $c$  轴之间的失配却非常大, 因此 Pt 电极有利于  $c$  轴取向晶粒的成核.

与此相反, 后面涂覆薄膜层的晶化主要是晶粒生长机理, 它用底层作为籽晶模板, 晶粒的生长将受

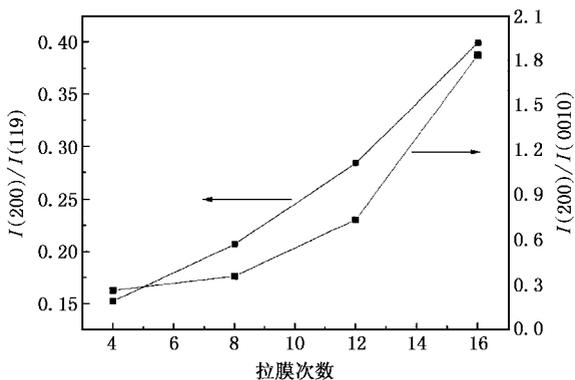


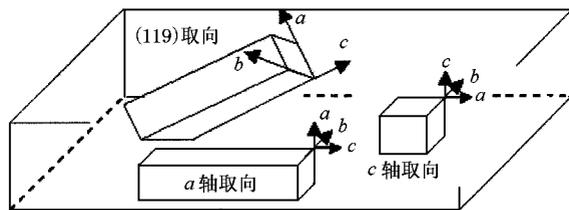
图8 不同拉膜次数下(200)峰的相对强度

到两方面因素的影响.首先  $\text{SBTi}$  晶体属于层状结构材料,其晶体结构的各向异性导致晶粒生长的各向异性<sup>[14]</sup>,即晶体沿  $a$  轴和  $b$  轴的生长比沿  $c$  轴的生长快.沿  $c$  轴生长慢是由于晶体沿该方向层状堆集,相邻两  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  层之间为类钙钛矿层,沿该方向晶体需要交互生长  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  层及类钙钛矿层.其次,由于采用逐层晶化工艺,每次晶化的薄膜厚度很薄,因此(119)取向晶粒的生长会受到薄膜厚度的制约<sup>[11]</sup>.在图9所示的薄膜晶体示意图中,平行于薄膜表面, $a$  轴取向晶粒的有一个快速生长方向, $c$  轴取向的晶粒,有两个快速生长方向,而(119)取向晶粒的快速生长方向,即  $a$  轴和  $b$  轴,与薄膜表面倾斜,结果沿这些方向的生长被薄膜厚度限制.相反, $a$  轴、 $c$  轴取向晶粒的一个快速生长面,总位于薄膜平面中,其沿平行于薄膜平面方向的生长不会受到薄膜厚度的限制.

在基片表面被薄膜完全覆盖前,薄膜中晶粒之间的接触比较疏松,此时,沿薄膜平面方向, $c$  轴取向的晶粒最容易生长, $a$  轴取向的晶粒次之,(119)取向晶粒最不容易生长,导致薄膜较薄时(001)的衍射峰较强(如图7中4层膜的XRD图).当基片表面被薄膜完全覆盖后,薄膜中晶粒之间紧密接触,沿薄膜平面方向晶粒的生长将被晶界移动速度所制约,此时,薄膜中晶粒主要沿垂直于薄膜平面的方向生长,沿此方向, $a$  轴取向的晶粒有一个快速生长方向, $c$  轴取向的晶粒无快速生长方向,故在此阶段, $a$  轴取向的晶粒最容易生长,(119)取向晶粒次之, $c$

轴取向的晶粒最不容易生长.因此随薄膜厚度的增加,(200)衍射峰的相对强度越来越大,导致随涂覆层数的增加, $I(200)/I(119)$ 、 $I(200)/I(0010)$  逐渐增大,并且  $I(200)/I(0010)$  增加得更快,而  $I(0010)/I(119)$  逐渐减小,如图7和图8所示.

根据以上薄膜生长分析,我们认为,要增强薄膜的  $a$  轴取向关键是减小成核阶段在基片上形成的  $c$  轴取向籽晶的浓度,同时控制  $c$  轴取向晶粒的长大.研究表明,晶化温度的降低有利于抑制  $c$  轴取向晶粒的生长<sup>[15]</sup>,而在氧气气氛中晶化也可抑制  $c$  轴取向晶粒的生长,增加  $a$  轴取向晶粒的生长<sup>[16]</sup>.因此我们认为,文献9—11中  $c$  轴取向的晶粒得到明显抑制的原因是由于其在氧气气氛中晶化,而非 Chen 等人<sup>[11]</sup>认为的在 Pt 电极上  $c$  轴取向晶粒不易异质成核.

图9 薄膜中(119)、 $c$ -轴和  $a$ -轴取向晶粒示意图

## 4. 结 论

1. 以氯化铋、硝酸铋和钛酸丁酯为原料,无水乙醇为钛酸丁酯的溶剂,浓盐酸为硝酸铋的溶剂,去离子水为氯化铋的溶剂,柠檬酸为络合剂,乙二醇为交联剂,配制了稳定的  $\text{SBTi}$  前驱液.

2. 采用逐层晶化工艺,制备的  $\text{SBTi}$  薄膜中没有出现  $\text{Bi}$  层类钙钛矿材料中极易伴随的焦绿石相,说明此工艺可有效抑制焦绿石相的形成.

3. 由于  $\text{SBTi}$  晶体生长的各向异性,及单层膜厚对晶体沿(119)方向生长的限制,随着涂覆次数的增加, $\text{SBTi}$  薄膜(119)峰和(200)峰的强度逐渐增大,但后者增加得更快,而(001)峰的强度反而略有减小,导致(200)峰的相对强度  $I(200)/I(119)$ 、 $I(200)/I(0010)$  逐渐增大,而  $I(0010)/I(119)$  逐渐减小.



- [ 1 ] Chen J , Harmer M P , Smyth D M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5394
- [ 2 ] Chen X B , Yan F 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1529 ( in Chinese ) [ 陈小兵、严 峰 1999 物理学报 **48** 1529 ]
- [ 3 ] Yang P X , Deng H M 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1449 ( in Chinese ) [ 杨平雄、邓红梅 1997 物理学报 **46** 1449 ]
- [ 4 ] Wang Q , Shen M R , Hou F , Gan Z Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2373 ( in Chinese ) [ 王 强、沈明荣、侯 芳、甘肇强 2004 物理学报 **53** 2373 ]
- [ 5 ] Zhu J , Lu W P , Liu Q C *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1524 ( in Chinese ) [ 朱 骏、卢网平、刘秋朝等 2003 物理学报 **52** 1524 ]
- [ 6 ] Amornin H , Shvartsman V V , Kholkin A L *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5667
- [ 7 ] Iriea H , Miyayama M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 251
- [ 8 ] Shimakawa Y , Kubo Y , Tauchi Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2791
- [ 9 ] Hu G D , Wilson I H , Xu J B *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1221
- [ 10 ] Lijima R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2240
- [ 11 ] Chen Y C , Sun Y M , Chih P L *et al* 2004 *Journal of Crystal Growth* **268** 210
- [ 12 ] Guo D Y , Wang Y B , Yu J *et al* 2004 *Piezoelectrics and Acoustooptics* **26** 228 ( in Chinese ) [ 郭冬云、王耘波、于 军等 2004 压电与声光 **26** 228 ]
- [ 13 ] Hervoches C H , Snedden A , Kilcoyne S H 2002 *Journal of Solid State Chemistry* **164** 280
- [ 14 ] Srinivas K , James A R 1999 *Journal of Applied Physics* **86** 3885
- [ 15 ] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 ( in Chinese ) [ 王 华 2004 物理学报 **53** 1265 ]
- [ 16 ] Lee H N , Hesse D , Zakharov N , *et al* 2002 *Science* **296** 2006

## Preparation and growth of SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric thin film by sol-gel method<sup>\*</sup>

Huang Ping<sup>1,2)</sup> Xu Ting-Xian<sup>2)</sup> Cui Cai-E<sup>1)</sup>

1 *✉ School of Science , Taiyuan University of Technology , Taiyuan 030024 , China )*

2 *✉ School of Materials Science and Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China )*

( Received 26 May 2005 ; revised manuscript received 26 July 2005 )

### Abstract

The stable strontium bismuth titanate ( SBTi ) precursor solution were prepared using strontium chloride , bismuth nitrate , tetrabutyl titanate as raw materials , with citric acid as complex agent , ethylene glycol as cross linker , and ethanol absolute , water , hydrochloric acid as solvents of tetrabutyl titanate , strontium chloride , bismuth nitrate , respectively . SBTi thin films with enhanced *a*-axis orientation were prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by the Sol-Gel method . With the aid of ESEM and XRD , the effects of annealing time and the number of coatings on microstructure crystallization and growth behavior of SBTi thin films were investigated . The results indicate that the pyrochlore phase was restrained successfully by layer-by-layer rapid thermal annealing method . The crystallization of the film was enhanced with the increase of coating number . Because of the anisotropic growth of SBTi crystals and the suppressed growth in ( 119 ) direction by the thickness of single-annealed layer , the intensity of ( 200 ) and ( 119 ) peaks increase with the increase of layers , and the former increase more quickly . However , the intensity of ( 001 ) peak decreased with the increase of layers , so the relative intensity of ( 200 ) [  $I(200)/I(119)$  ,  $I(200)/I(0010)$  ] and ( 119 ) [  $I(119)/I(0010)$  ] increases with the increase of layers .

**Keywords :** ferroelectric films , strontium bismuth titanate , layer-by-layer rapid thermal annealing method , growth behavior

**PACC :** 7780 , 6855 , 8115

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 59995520 ) and Nippon Sheet Glass Foundation for Materials Science and Engineering ( Grant No. 301-05544 ) .