

溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 薄膜的 结构及铁电性质研究 *

程建功 孟祥建 唐 军 郭少令 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海 200083)

(1999年7月28日收到; 1999年11月19日收到修改稿)

采用 0.05 mol/L 的前驱体溶液, 利用溶胶-凝胶法成功制备了室温下具有优良铁电性质的 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) 薄膜。X 射线衍射分析表明, 制得的 BST 薄膜室温下呈四方相, 场发射扫描电子显微观测显示 BST 薄膜表面平整、致密、无裂纹出现, 薄膜晶粒呈柱状结构, 尺寸在 150 nm 左右。电学测量表明制备的 BST 薄膜室温下具有优良的铁电性能, 薄膜的剩余极化 P_r 约为 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 约为 $53 \text{kV}/\text{cm}$ 。薄膜的绝缘性能也较好, 这为利用溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜进一步研制室温红外探测器和室温红外焦平面列阵创造了条件。

PACC : 8120F ; 0570F ; 6460

1 引 言

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) 具有优良的介电、热释电性质, 特别是其居里点可以通过改变组分来调节, 使其在动态随机存储器 (DRAM) 和红外探测器等方面具有广泛的应用前景^[1,2], 引起了人们的极大兴趣, 国内外已广泛开展了对 BST 薄膜的制备和性能研究。用于制备 BST 薄膜的技术主要包括射频磁控溅射 (rf-magnetron sputtering), 金属有机化学气相沉积 (MOCVD), 脉冲激光沉积 (PLD)^[3-5] 以及溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)^[6-10]。与其他制膜工艺相比, 溶胶-凝胶法具有均匀性好、化学计量比容易控制、设备简单等诸多优点, 已被广泛用于铁电薄膜的制备。但迄今为止, 采用溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜均未呈现明显的铁电性, 阻碍了它在红外探测方面的应用, 究其原因可能在于以下几个方面: 1) BaTiO_3 的铁电临界尺寸 ($\sim 120 \text{ nm}$)^[11] 远大于 PbTiO_3 的铁电临界尺寸 ($\sim 7 \text{ nm}$)^[12]; 2) 采用溶胶-凝胶法所制备的 BaTiO_3 薄膜通常为多晶, 晶粒尺寸小于 70 nm 的球状晶粒薄膜, 这是由热解时在凝胶膜中同质成核造成的^[13]。这与 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 的成核情况形成了鲜明对比。采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜时, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜的钙钛矿相是由在薄膜与衬底之

间界面处生成的烧绿石相经异质成核转变而来的^[14], 使得 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜特别容易呈现柱状晶粒或外延生长, 因此采用溶胶-凝胶法容易制备出具有优良铁电性能的 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜。³ 3) BST 的 c/a (c 和 a 分别为 BST 的 c 轴和 a 轴晶格常数) 值随 Sr 含量的增加而降低^[7], c/a 过小, 将不足以引起正负电荷的分离和自发极化的产生^[15], 因此具有铁电性的 BST 薄膜比具有铁电性的 BaTiO_3 薄膜更难生长。

在制约 BST 薄膜铁电性出现的三个因素中, 尺寸效应是最根本的。因此如何增大 BST 薄膜的晶粒尺寸, 成为溶胶-凝胶法制备 BST 铁电薄膜的关键。本文采用高度稀释的前驱体溶液, 成功制备了室温下具有优良铁电性能的 BST 薄膜。

2 实验过程

采用醋酸钡 [$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]、醋酸锶 [$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] 和钛酸丁酯 [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$] 作原料, 冰乙酸 [CH_3COOH] 作溶剂, 乙酰丙酮 [$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$] 作稳定剂。按 4:1 的摩尔比称量醋酸钡和醋酸锶、混合、溶于冰乙酸, 加入适量的乙酰丙酮, 搅拌 15 min, 再加入等当量的钛酸丁酯, 搅拌 30 min, 过滤, 再加入适量的冰乙酸稀释至

* 国家自然科学基金(批准号 69738020)重点资助的课题。

0.05 mol/L, 用得到的溶液作为前驱体。将前驱体溶液旋转涂布在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上, 转速 6000 r/min, 时间 40 s。之后将得到的凝胶膜在 180℃ 处理 5 min, 使溶剂挥发, 350℃ 热解 5 min, 然后在 700℃ 退火 10 min。将上述旋涂与热处理的过程重复数次, 得到厚度约为 300 nm 的薄膜。

采用多晶 X 射线衍射(XRD)对薄膜的结构和物相进行分析, 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察薄膜的表面形貌和断面形貌。薄膜的铁电性质是利用 RT66A 铁电测试系统在金属-铁电薄膜-金属(MFM)结构上进行测试的, 面积为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 的 Pt 上电极采用直流溅射沉积而成。

3 结果与讨论

图 1(a) 给出了 BST 薄膜的表面形貌, 从图中可以看出, 制备的 BST 薄膜表面平整、致密、无裂纹, 并且晶粒均匀、尺寸约为 150 nm, 远大于目前文献[6—10]所报道的。图 1(b) 是薄膜的断面形貌, 该图示出 BST 薄膜厚度约为 300 nm, 并且薄膜呈现明显的柱状结构, 这与文献[6—10]报道的球状晶粒不同。BST 薄膜的柱状晶粒结构的形成与其制备过程中的成核机制有关。对于高度稀释的前驱体溶液, 每次匀胶形成的薄膜很薄, 这样有利于退火过程中在本次匀胶膜与上次薄膜界面处的异质成核^[16], 在每

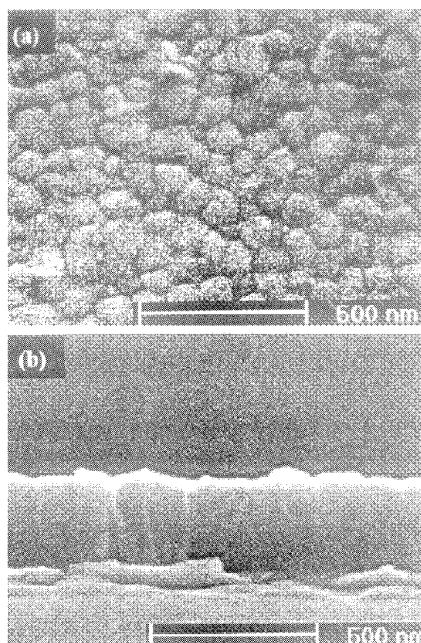


图 1 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 FE-SEM 显微图 (a) 表面形貌 (b) 断面形貌

一晶粒内, 薄膜就一层一层地同质外延生长, 从而形成柱状晶粒。如果前驱体溶液的浓度太大, 匀胶膜在退火过程中呈均匀成核^[13], 形成球状晶粒。

图 2(a) 是 BST 薄膜的 X 射线衍射图, 它表明制备的 BST 薄膜是无明显择优取向、单一钙钛矿结构的多晶薄膜。为了确定薄膜的四方畸变度(c/a), 图 2(b) 给出了薄膜的 {200} 衍射谱。从图中看出, (200) 峰与(002) 峰明显分裂, 由此计算出 BST 薄膜的晶格常数: $a = 0.3983 \text{ nm}$, $c = 0.4018 \text{ nm}$, $c/a = 1.009$ 。与文献[6—10]的报道相比, 我们采用高度稀释的前驱体溶液制备的 BST 薄膜室温下呈现四方结构, 这可能是由于我们制备的 BST 薄膜呈现柱状晶粒结构, 晶粒内部应力在晶粒界面处分布不均匀, 从而使得晶粒内部应力容易释放出来。

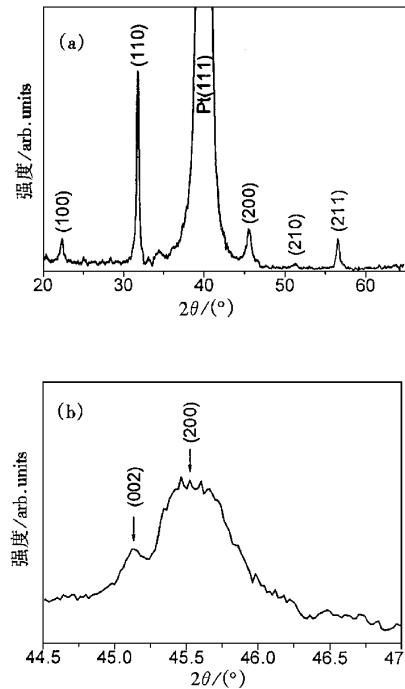


图 2 (a) 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 X 射线衍射图 (b) BST 薄膜的 {200} 衍射谱

图 3 是利用 RT66A 铁电测试系统测得的 BST 薄膜的 $P-E$ 电滞回线, 从图中可以看出: 制得的 BST 薄膜具有良好的铁电性质, 薄膜的剩余极化 P_r 约为 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 约为 $53 \text{ kV}/\text{cm}$ 。这是国际上对溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜电滞回线的首次报道。采用高度稀释的前驱体溶液制备的 BST 薄膜之所以呈现出优良的铁电性质, 可能是由于这种方法制备的 BST 薄膜晶粒尺寸较大, 且呈柱状结构, 使得室温下 BST 处于四方相, 因而表现出

铁电性.

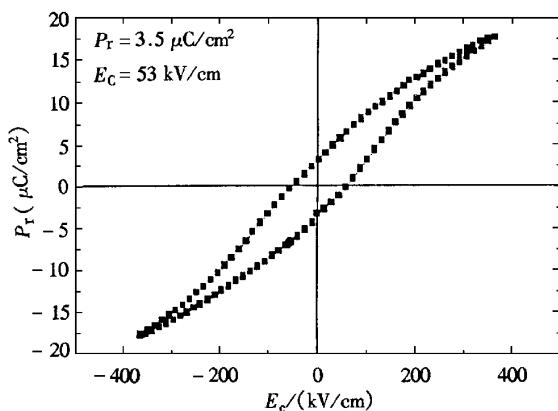


图3 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 P - E 电滞回线

薄膜的漏电流太大会严重影响制成的红外探测器的性能. 这是由于大的漏电流会给探测器带来噪声、降低红外响应, 因此对制备的 BST 薄膜的绝缘性能进行表征是非常重要的. 图 4 是薄膜的 I - V 特征曲线, 在 4 V 以下薄膜的漏电流很小(小于 10^{-4} A/cm²) , 这表明我们制备的 BST 薄膜具有较好的绝缘性.

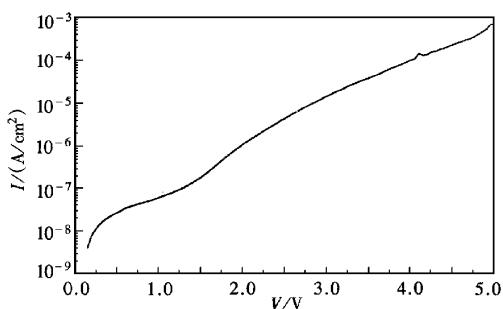


图4 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 I - V 特征曲线

4 结 论

本文采用 0.05 mol/L 的前驱体溶液、利用溶胶-凝胶法成功制备了室温下呈现优良铁电性质

的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 薄膜. X 射线衍射分析表明, 制得的 BST 薄膜室温下呈四方相, 场发射扫描电子显微观测显示了 BST 薄膜表面平整、致密、无裂纹出现, 薄膜晶粒呈柱状结构、尺寸在 150 nm 左右. 电学测量表明制备的 BST 薄膜室温下具有优良的铁电性能. 薄膜的剩余极化 P_r 约为 $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 约为 $53 \text{kV}/\text{cm}$. 薄膜的绝缘性能也较好. 这为利用溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜进一步研制室温红外探测器和室温红外焦平面列阵创造了条件.

- [1] G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, A. I. Kingon *J. Appl. Phys.*, **82**(1997) 2359.
- [2] R. W. Whatmore, P. C. Osbond, N. M. Shorrocks, *Ferroelectrics*, **76**(1987) 351.
- [3] C. M. Chu, P. Lin, *J. Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997) 249.
- [4] S. Yoon, J. Lee, A. Safari, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994) 2999.
- [5] C. S. Chern, S. Liang, Z. Shi, S. Yoon, A. Safari, P. Lu, B. H. Kear, B. Goodreau, T. Marks, S. Hou, *J. Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994) 3181.
- [6] D. M. Tahan, A. Safari, L. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1996), 1593.
- [7] B. A. Baumert, L. H. Chang, A. Matsuda, C. Tracy, N. Cave, R. Gregory, P. Fejes, *J. Mater. Res.*, **13**(1998) 197.
- [8] F. Wang, A. Uusimäki, S. Leppävuori, S. F. Karmanenko, A. I. Dedyk, V. I. Saharov, I. T. Serenkov, *J. Mater. Res.*, **13**(1998) 1243.
- [9] Jeong Seon Ryoo, Seong Jun Kang, Yung Sup Yoon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433**(1996) 69.
- [10] M. C. Gust, L. A. Moda, M. L. Mecartney, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433**(1996) 27.
- [11] K. Uchino, E. Sadanago, T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989) 1555.
- [12] S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V. R. Palkar, M. Multani, *Phys. Rev.*, **B52**(1995) 13177.
- [13] M. C. Gust, N. D. Evans, L. A. Momoda, M. L. Mecartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997) 2828.
- [14] A. Siefer, F. F. Lange, J. S. Speck, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 680.
- [15] R. O. Bell, G. Rupprecht, *Phys. Rev.*, **129**(1963) 90.
- [16] C. L. Jia, K. Urban, S. Hoffmann, R. Waser, *J. Mater. Res.*, **13**(1998) 2206.

STRUCTURE AND FERROELECTRICITY OF $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ THIN FILMS PREPARED BY A MODIFIED SOL-GEL PROCESSING *

CHENG JIAN-GONG MENG XIANG-JIAN TANG JUN GUO SHAO-LING CHU JUN-HAO

(National Laboratory for Infrared Physics ,Shanghai Institute of Technical Physics ,

Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083 ,China)

(Received 28 July 1999 ; revised manuscript received 19 November 1999)

ABSTRACT

Quality $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ (BST) thin films with a remnant polarization of about $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,and a coercive field of about $53 \text{kV}/\text{cm}$ have been successfully prepared by a sol-gel processing using a 0.05 mol/L precursor solution. X-ray diffraction and field emission scanning electron microscope investigations show that the BST films exhibit a tetragonal structure ($c/a = 1.009$) and consist dominantly of large columnar grains of about 150 nm in diameter. The observed good ferroelectricity and insulating property render the sol-gel derived BST thin films promising for uncooled infrared detector and thermal imaging applications.

PACC :8120F ;0570F ;6460

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 69738020).