

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镜观测显示 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 kV/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) 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 $[\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 、醋酸铯 $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 和钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 作原料, 冰乙酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 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铯, 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

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, 该图显示出 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

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.

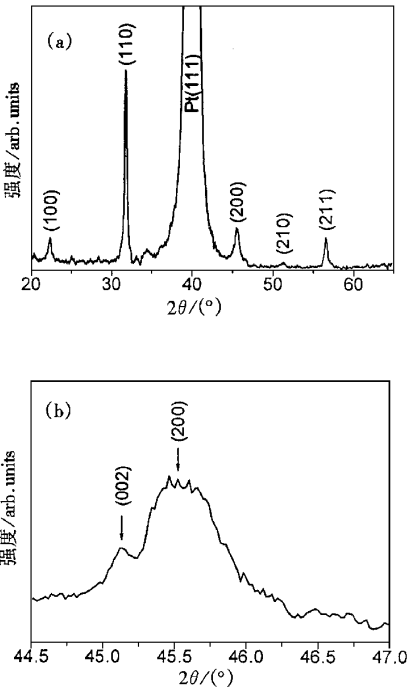


图 2 (a) 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 X 射线衍射图 (b) BST 薄膜的 {200} 衍射谱

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 kV/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

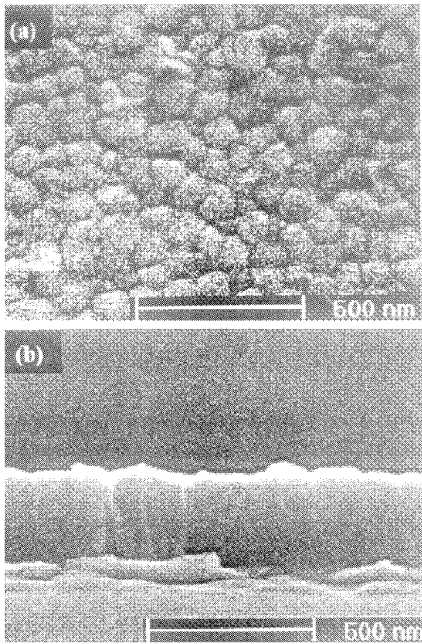


图 1 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 FE-SEM 显微图 (a) 表面形貌 (b) 断面形貌

铁电性.

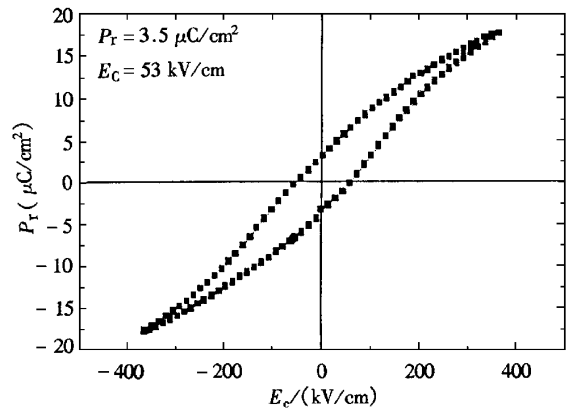


图 3 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 P - E 电滞回线

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.

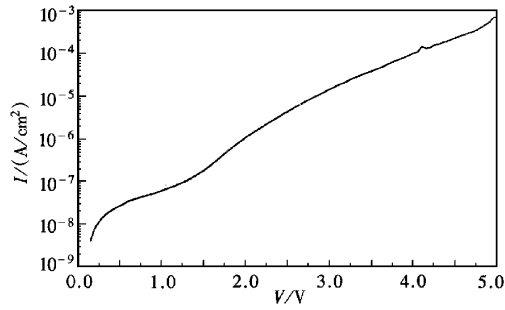


图 4 溶胶-凝胶法制备的 BST 薄膜的 I - V 特征曲线

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镜观测显示了 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 kV/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. Kington *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 , *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 , *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 $0.05 \text{ mol}/\text{L}$ 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).