

BiFeO₃ 薄膜的液相自组装制备与表征

谈国强, 博海洋, 苗鸿雁, 夏傲, 贺中亮

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 利用自组装单层膜技术, 以三氯十八烷基硅烷(OTS)为模板, 以硝酸铋和硝酸铁为原料, 柠檬酸为络合剂, 在玻璃基片上制备了铁酸铋晶态薄膜. 探讨了薄膜的煅烧温度和沉积温度对 BiFeO₃ 薄膜的影响. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)测试手段对 BiFeO₃ 薄膜的物相组成、显微结构和表面形貌进行了表征, EDS 能谱测试为铁酸铋薄膜的化学组成提供了有力的证据. 结果表明: 利用自组装技术在 600℃ 热处理后成功制备出了纯净的 BiFeO₃ 晶态薄膜, 当沉积温度为 70~80℃ 时铁酸铋薄膜结晶良好, 样品表面均匀、致密.

关键词: OTS-SAMs; 铁酸铋; 薄膜

中图分类号: TB43; TQ135

文献标识码: A

Self-assembled Monolayers Preparation and Characterization of BiFeO₃ Thin Films

TAN Guo-Qiang, BO Hai-Yang, MIAO Hong-Yan, XIA Ao, HE Zhong-Liang

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Using OTS as the template, Bi(NO₃)₃ and Fe(NO₃)₃ as the raw material and citric acid as the complexing agent, BiFeO₃ crystalline film was prepared on the glass substrate by the self-assembled monolayer technique. Effects of calcination and deposition temperatures on the BiFeO₃ film were explored. The physical phase composition, the microstructure and surface morphology of BiFeO₃ film were characterized by the testing methods, such as XRD, SEM and AFM. The energy detecting spectrum (EDS) provided the supporting evidence for the chemical composition of BiFeO₃ film. The results show that the pure BiFeO₃ crystalline film is prepared by the self-assembled monolayer technique after calcined at 600℃. In the deposition temperature range from 70℃ to 80℃, the BiFeO₃ film has better crystallinity with the homogeneous and dense surface.

Key words: OTS-SAMs; BiFeO₃; thin film

近年来,一种新型的铁电材料 BiFeO₃ (BFO) 越来越吸引了人们的注意. 块体的 BiFeO₃ 是一种具有三角扭曲的钙钛矿结构(属于 R3c 点群)的铁电材料. 根据 Kubel 等^[1]报道, 其晶格常数为 $a = b = c = 0.563\text{nm}$, $\alpha = 59.4^\circ$ ($\alpha_{\text{hex}} = 0.57874\text{nm}$, $c_{\text{hex}} = 1.38688\text{nm}$). 铁电薄膜研究开发较早, Swartz 等^[2]采用铁电薄膜制成非挥发性半导体随机存储器 (FRAM), 从而掀起了对铁电薄膜研究和应用的高潮^[3]. 对在不同取向的单晶衬底上薄膜结构的研究表明^[4], 生长在(111)衬底上的 BiFeO₃ 薄膜具有三

方钙钛矿结构, 与块体单晶的结构一致, 处于未受应力的单畴状态.

铁电薄膜的制备是目前材料科学中最为活跃的研究领域之一. 该制备技术同样用于制备铁磁性薄膜. 自从 20 世纪 60 年代磁控溅射技术首次用于制备 BaTiO₃ 薄膜以来, 各种薄膜制备方法不断应用到铁电薄膜的制备上. 其中最具代表性的有: 射频磁控溅射^[5]、脉冲激光沉积 (PLD)^[6]、金属有机化合物气相沉积 (MOCVD)^[7] 和溶胶-凝胶法^[8]. 自组装单层膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 是仿生合成工艺

的核心技术,它是通过表面活性剂的活性头基与基底之间产生化学吸附,在界面上自发形成有序分子组装层.由于SAMs是有机分子在溶液中(或者有机分子蒸汽)自发通过化学键牢固地吸附在固体基底上所形成的超薄有机膜,因此它具有原位自发形成、成键高度有序排列、缺陷少、结合力强、呈“结晶态”等特点.目前国内外用液相自组装方法制备BiFeO₃薄膜的报道很少.本工作采用自组装单层膜法制备了十八烷基三氯硅烷(OTS)单分子膜层,并在硅烷的功能性基团上诱导生成BiFeO₃无机膜层.

1 实验部分

1.1 实验原料

Bi(NO₃)₃·5H₂O(分析纯,派尼化学试剂厂);Fe(NO₃)₃·9H₂O(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);冰醋酸(分析纯,西安三浦精细化工厂);柠檬酸(分析纯,西安化学试剂厂);十八烷基三氯硅烷(98%,天津市翔宇科技贸易公司);无水乙醇(≥99.7%,西安三浦精细化工厂);丙酮(≥99.5%,上海试剂一厂);甲苯(99.9%,上海化学试剂三厂).

1.2 基板表面功能化

将洁净的玻璃基片置于紫外光照射仪(PL16-110 Sen lights corporation)中照射30min,除去表面有机物,使基片表面达到“原子清洁度”,之后放入含1vol%OTS的甲苯溶液中浸泡,使基片表面生长OTS薄膜,并用氮气吹干;然后在紫外光($\lambda = 184\text{nm}$)下照射30min,基板对蒸馏水的接触角由108.11°降为5°,紫外光照射使硅烷头基官能团发生羟基化转变.通过OTS-SAMs处理后的基片,具有极强的亲水性,使得薄膜前驱液能够在基板表面充分润湿,有利于陶瓷先驱粒子在基板表面的吸附和生长.

1.3 BiFeO₃ 薄膜的制备

以Fe(NO₃)₃·9H₂O和Bi(NO₃)₃·5H₂O为原料,冰醋酸为溶剂,柠檬酸为络合剂配制BiFeO₃前驱液;将OTS-SAMs基片竖直置于配制好的前驱液中,在一定温度条件下沉积8h制备BiFeO₃薄膜,并对薄膜进行退火处理.

1.4 样品测试

采用日本理学自动X射线衍射仪(XRD, D/Max2550VB+/PC, Japan)对制备的薄膜进行物相鉴定,2 θ 的测量范围为15°~70°.采用FESEM(JSM-6400, JEOL, Japan)对薄膜的表面形貌进行观察.采用EDS能谱仪(EDAX-TSL)对薄膜进行表面元素分析.

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对BiFeO₃薄膜的影响

图1是前驱物浓度为0.01mol/L,冰醋酸加入量为1.8mL,在70℃下沉积8h制得BiFeO₃薄膜在450、500、550和600℃下煅烧后得到的XRD图谱,由图可以看出在450℃时BiFeO₃主晶相(101)已经出现,并在2 $\theta = 24^\circ \sim 35^\circ$ 之间伴随着一些小的杂相峰,表明450℃时已开始析出晶粒,但由于低温退火时,晶化驱动力较低,尚不足以形成稳定的晶核.温度升高到500℃,(101)晶面的衍射峰增强,杂相峰消失,但此时谱图的峰型较宽,这说明所形成的晶粒非常小或者只形成了微晶.550和600℃的图谱均为纯净的BiFeO₃衍射峰,并且随着温度升高各个晶面的衍射峰增强,半高宽变窄,晶粒发育完全.600℃时(101)晶面的取向增强.此外,XRD衍射峰整体稍向低角度偏移,这表明经热处理后薄膜内部存在拉应力,这是由于BiFeO₃和基片的膨胀系数不匹配而产生的.温度越高,热拉应力影响越大.不同热处理温度的晶粒尺寸通过谢乐公式计算,450、500、550和600℃得到平均粒径分别为40.4、47.0、66.2和66.4nm.晶粒平均尺寸随温度的升高逐渐增大,表明退火温度的升高更有利于晶化.

2.2 沉积温度对BiFeO₃薄膜的影响

图2为同条件前驱液在60℃(a)、70℃(d)、80℃(c)和90℃(b)沉积后经600℃退火制备BiFeO₃薄膜的XRD图谱.从图中可以看出,60℃没有出现BiFeO₃的衍射峰,只出现了一个Bi₂Fe₄O₉的杂相峰,90℃图谱中2 θ 在22°和32°附近出现了微弱的衍射峰,70℃和80℃时都出现了明显的BiFeO₃衍射峰,

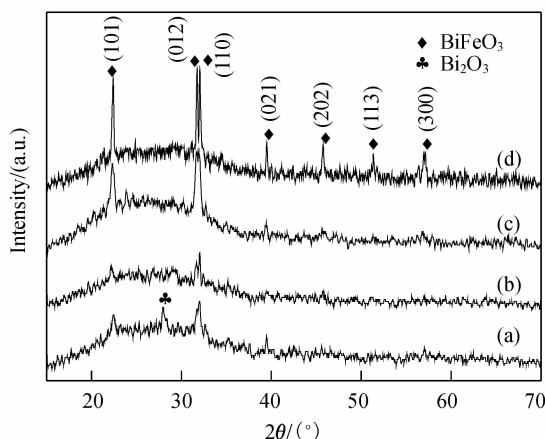


图1 经(a) 450℃、(b) 500℃、(c) 550℃和(d) 600℃退火后保温120min的BiFeO₃薄膜的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of BiFeO₃ films annealed at (a) 450℃, (b) 500℃, (c) 550℃, (d) 600℃ for 120min

且在 70℃ 下主特征峰强度较高,峰形较为尖锐,2θ 在 40°、47°、52°和 57°也出现了 BiFeO₃ 衍射峰. 说明薄膜的结晶度增强. 可见 70℃ 下沉积由于前驱液中离子的活性较弱,离子沉积过程中与基板表面有足够的时间析晶成核,前驱液容易在基板表面产生异相成核,有利于 BiFeO₃ 薄膜在基板上的沉积生长;沉积温度升高时,影响了前驱体溶液水解的速率,沉积的离子没有足够的时间析晶成核,只是附着于基板表面,致使薄膜析晶成核缓慢,不能很好地成膜.

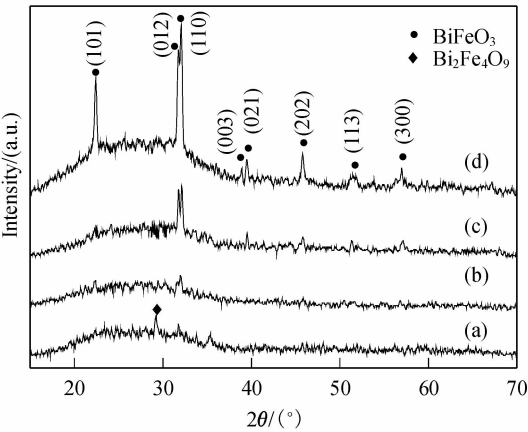


图 2 BiFeO₃ 薄膜在(a) 60℃、(b) 90℃、(c) 80℃、(d) 70℃ 沉积后经 600℃ 退火的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of BiFeO₃ films deposited at (a) 60℃, (b) 90℃, (c) 80℃, (d) 70℃ and annealed at 600℃

图 3 为前驱物浓度为 0.01mol/L, 冰醋酸加入量为 1.8mL, 在 60℃ (a)、70℃ (b)、80℃ (c) 和 90℃ (d) 沉积后经 600℃ 煅烧制备 BiFeO₃ 薄膜的 SEM 照片. 从图中可以看出, 图 3 (c)和(d)中 BiFeO₃ 薄膜表面呈颗粒状, 90℃ 沉积的 BiFeO₃ 薄膜表面颗粒较小, 这是由于前驱液中液相反应速度较快, 反应时间较短, 薄膜没有足够的时间生长, 所以在薄膜表面沉积了一些铁酸铋粉体; 80℃ 沉积的 BiFeO₃ 薄膜表面颗粒也较小, 薄膜虽然已经覆盖了整个基板表面, 可是形成的薄膜致密性较差, 表面上仍有一些铁酸铋的粉体颗粒; 60℃ 沉积由于分子运动速率较慢, 单位时间内反应物分子碰撞次数减少, 反应相应减慢, 所以沉积的薄膜较薄, 经煅烧处理出现了开裂现象; 70℃ 沉积的 BiFeO₃ 薄膜的晶体结构已经得到了很好的发育, 晶粒尺寸较大, 膜层厚度增加, 在基板表面形成了致密、均一的 BiFeO₃ 薄膜. 从上面的分析讨论可知, 温度升高加快了薄膜沉积过程, 提高了薄膜结晶性, 但高的温度下沉积的薄膜的质量下降, 所以只有合适的温度才会得到结构和性能均优的铁酸铋薄膜.

2.3 BiFeO₃ 薄膜的 AFM 表征

图 4 是前驱物浓度为 0.01mol/L, 冰醋酸加入量为 1.8mL, 在 70℃ 下沉积 8h, 并经 600℃ 退火后的 AFM 照片, 从图中可以看到薄膜颗粒的大小在 40 ~ 100nm 之间变化, 颗粒的高度在 20 ~

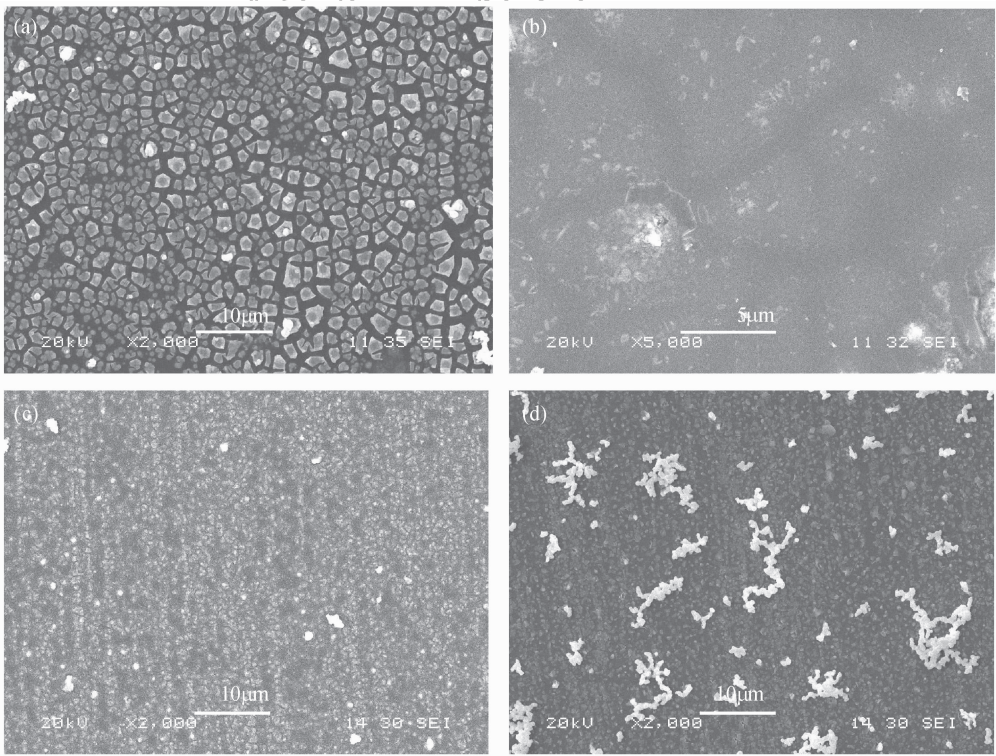


图 3 BiFeO₃ 薄膜在(a) 60℃、(b) 70℃、(c) 80℃、(d) 90℃ 沉积的薄膜的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of BiFeO₃ films deposited at (a) 60℃, (b) 70℃, (c) 80℃, (d) 90℃, respectively

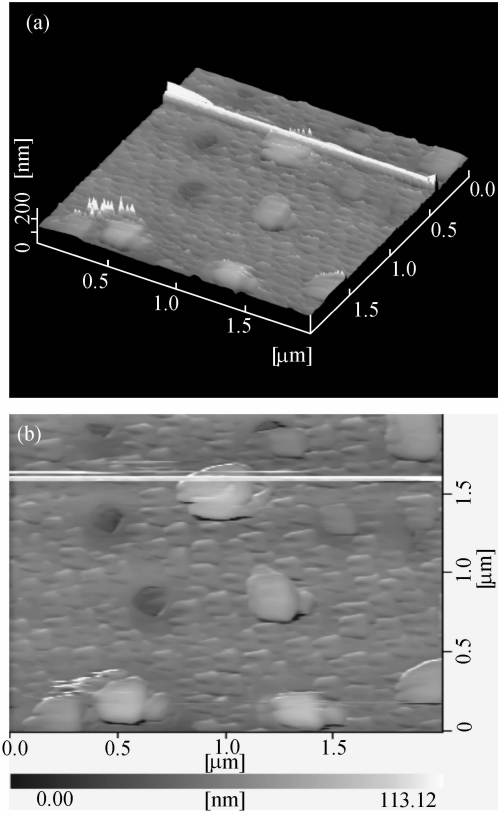


图4 70℃沉积8h并在600℃退火后BiFeO₃薄膜的AFM照片
Fig.4 AFM images of BiFeO₃ thin films deposited at 70℃ for 80h and annealed at 600℃

100nm之间变化,同时在表面上可以观察到存在一些粒径较大的颗粒,根据前面SEM照片的分析,其应为析出的铁酸铋粉体.这说明AFM照片反映的情况和SEM照片相吻合.

2.4 BiFeO₃薄膜的EDS表征

对采用自组装单层膜技术,70℃下沉积8h,经600℃下退火2h的薄膜样品进行EDS能谱测试,结果如图5所示. BiFeO₃薄膜中Fe和Bi元素的含量分别为2.98at%和3.10at%,Bi和Fe的原子比为1.040,基本符合BiFeO₃的化学计量比,由于Bi元素在高温下易挥发致使Bi/O的比例不为1/3.样品的EDS能谱测试充分证明了所制得薄膜的化学组成为BiFeO₃,为XRD测试结果提供了有力证明.

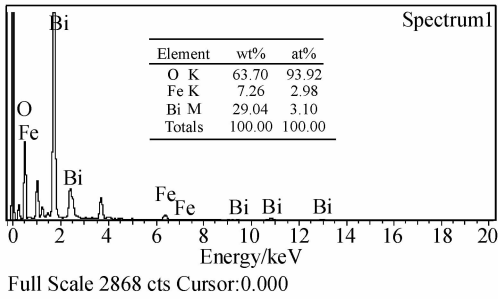


图5 BiFeO₃薄膜在600℃退火保温2h的EDS图谱
Fig.5 EDS spectrum of BiFeO₃ films annealed at 600℃ for 2h

3 结论

- 1) 利用自组装单层膜技术,以OTS为模板在玻璃基板上制备了BiFeO₃薄膜.在450℃发生晶型转变,已经形成BiFeO₃薄膜,但由于低温晶化驱动力较低,没有形成稳定的晶核,伴随有杂相出现.600℃退火时铁酸铋的晶型发育完全,随着退火温度升高,晶面的衍射峰增强,半高宽变窄,晶粒发育完全.
- 2) 前驱液浓度为0.01mol/L,在沉积温度为70℃时,沉积的BiFeO₃薄膜的晶体结构发育完全,晶粒尺寸较大,膜层厚度增加,在基板表面形成了致密均一的BiFeO₃薄膜.

参考文献:

[1] Kubel F, Schmid H. *Acta Crystallographica Section B*, 1990, **46** (11): 698-702.
[2] Swartz S L, Wood V E. *Condensed Matter News*, 1992, **15**(4): 427-431.
[3] Evans J T, Womack R. *IEEE J. Solid State Circuits*, 1988, **23**(5): 1171-1175.
[4] Li J F, Wang J L, Wutting M, et al. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(4): 5261-5263.
[5] Fan W, Kabius B, Hiller J M, et al. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(9): 6192-6196.
[6] Chen C L, Shen J, Miranda F A, et al. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(5): 652-657.
[7] Sung H H, Sun K R, Lee I M, et al. *Thin Solid Films*, 2002, **409** (16): 82-87.
[8] Cheng J G, Tang J, Meng X J, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(7): 1421-1424.