

文章编号: CN31-1363(2000)02-0287-06

Sol-Gel 法制备 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 铁电薄膜化学机制的探讨

金承钰¹, 丁永平², 孟中岩¹

(1. 上海大学无机材料系, 上海 201800; 2. 上海交通大学, 上海 200030)

摘 要: 用 FTIR 分析, 结合 DSC、XRD、AFM 实验结果, 展示了 sol-gel 法制备 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) 薄膜热演化过程的化学机制. 研究表明: 螯合剂 HAcAc 的引入减缓钛醇盐水解速率、改善晶化途径、降低结晶起始温度, 从而制得了晶化完善、致密无裂纹的 BST 薄膜.

关 键 词: BST 薄膜; sol-gel 工艺; FTIR; DSC; XRD; AFM

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

钛酸锶钡 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, 简称 BST) 系铁电薄膜兼有 BT 高介电常数、低介电损耗和 ST 结构稳定的特点, 在超大规模动态随机存储器、高频旁路集成电容、退耦电容、微波单片集成电路、调谐微波器件等领域应用前景广阔^[1~3].

溶胶-凝胶技术以其特有的优越性在制备 BST 系铁电薄膜中广受青睐. 前驱体中有有机螯合剂的使用, 与高活性的醇盐反应形成螯合络合物, 从而降低了水解反应活性, 这必将影响 BST 溶胶的化学机制及其晶化途径, 并在其微观结构上得以表现. 已有文献提出了 sol-gel 工艺制备 BT 薄膜中间固相反应途径的争议性结论: 一种认为是通过中间相 BaCO_3 和 TiO_2 固态反应而来, 一种认为是通过含碳瞬时中间相如 $\text{BaTiO}_2\text{CO}_3$ 等转化而来^[4,5]. 论文作者曾从不同螯合剂调制的 BST 溶胶的 DTA/TG、DSC、XRD、SEM 等综合分析讨论了薄膜热演化中间产物及晶化过程, 提出了相应的影响机理^[6,7], 但鉴于工作侧重点不同, 认识有待于深入.

本文旨在运用红外 FTIR 手段, 并结合 DSC、XRD、AFM 分析, 展示 sol-gel 法制备 BST 薄膜热演化过程的化学机制, 探讨有机螯合剂在优化薄膜质量中的重要作用.

2 实验

将粉末 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 以 7/3 比例溶解于少量热乙酸中, 用适量乙二醇甲醚将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 稀释, 并根据需要添加螯合剂乙酰丙酮. 然后, 将 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的乙酸溶液与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶液在 60°C 搅拌混合, 并加入少量抗开裂剂和水. 以乙二醇甲醚调节至一定浓度, 溶胶透明澄清, 经过滤后存放在干燥密封的器皿中备用.

收稿日期: 1999-05-14, 收到修改稿日期: 1999-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59572038)

作者简介: 金承钰, 女, 1974 年生, 硕士研究生

取上述溶胶以 3000r/min, 20s 分别在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 和单晶 Si(100) 基片上甩胶成膜. 每层在 400°C 下预处理, 并反复涂膜 5 层以增加膜厚. 最后在不同温度下分别热处理 1.5h 和 0.5h, 形成晶化薄膜.

用原子力显微镜 (AFM, Auto-Probe) 和 X 射线衍射 (XRD, Rigaku, Rotaflex D/max-C) 观察分析 BST 薄膜的微观结构.

为考察前驱体溶胶中有机功能团的排除和晶化情况, 溶胶在 100°C 下烘烤成干凝胶, 并研磨成粉末后用于红外 (FTIR, FT-IR 1600) 分析; 溶胶用于差示扫描量热 (DSC, NETZSCH-DSC404/6/F) 分析, 实验条件为从室温至 900°C, 升温速率为 10°C/min.

3 实验结果和讨论

BST 溶胶 DSC 分析如图 1, 曲线 1、2 分别表示添加螯合剂 HAc 和 HAcAc 的 BST 溶胶的 DSC 结果. 其中 100°C 附近的吸热峰可认为是溶剂的挥发过程. 曲线 1 分别在 373°C 和 651°C 处有明显放热峰, 而曲线 2 分别在 491°C 和 577°C 处有明显放热峰. 根据 DSC 结果, 借助红外分析探究前驱体溶胶的热演化过程.

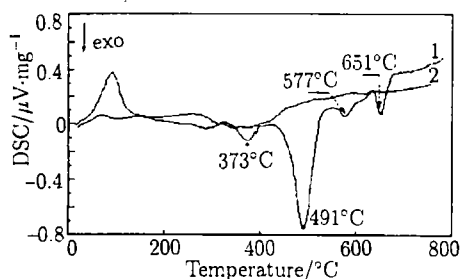


图 1 添加不同螯合剂的 BST 溶胶 DSC 图谱
Fig. 1 DSC curves of BST precursors with different chelates

1. Sol chelated by HAc; 2. Sol chelated by HAcAc

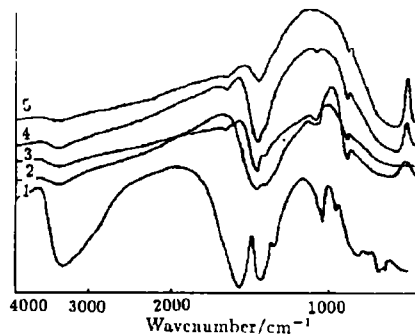


图 2 适量 HAc 的 BST 粉末不同温度下热处理的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR pattern of BST powders with suitable HAc at different heat treatment temperatures

(1) 300°C; (2) 550°C; (3) 600°C; (4) 700°C; (5) 750°C

添加适量和过量 HAc 的 BST 干凝胶在不同温度下热处理, 其 FTIR 谱分别示于图 2、3. 由图 2 可见, 曲线 1 峰位多, 相应于各有机功能团, 在 1560cm⁻¹ 和 1418 cm⁻¹ 处羧酸根的 -COO⁻ 伸缩振动特征双峰, 在 1050cm⁻¹ 和 1021cm⁻¹ 处醇类的 C-O 伸缩振动特征双峰以及在 864cm⁻¹ 处醇类的另一特征峰. 其中双峰在曲线 2 中均弱化为单峰, 以平面三角形离子 CO₃²⁻ 的三个活性基频振动特征吸收形式存在, 即 ν_{C-O} (~1420cm⁻¹, 强而宽)、 β_{C-O} (~880cm⁻¹, 弱而窄)、 γ_{C-O} (~720cm⁻¹, 弱而窄)^[8]. 对照 DSC 曲线 1 中 373°C 的放热峰进行判断, 系有机功能团燃烧所致. 曲线 3 相对 2 而言, 在低波数 476 cm⁻¹ 附近出现峰位, 但强度较弱, 可认为开始晶化; 而在 1636cm⁻¹ 波数处出现新的吸收峰位则认为是金红

石相 TiO_2 中 Ti-O 特征吸收. 曲线 5、4 较 3 晶化峰更明显, 且其它 C-O、Ti-O 特征吸收强度减弱, 对照 DSC 曲线 1 中 651°C 的放热峰, 可判断为是 BST 薄膜晶化趋于完全的过程. 比较图 2、3 可见, HAc 螯合剂过量会使有机溶剂中在 1060cm^{-1} 和 860cm^{-1} 处的有机功能团在较低的温度下 (600°C 以下) 快速烧尽而不出现 C-O、Ti-O 特征吸收的过程.

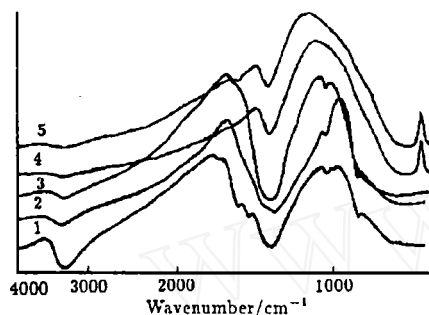


图 3 过量 HAc 的 BST 粉末不同温度下热处理的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR patterns of BST powders with excessive HAc at different heat treatment temperatures

(1) 350°C ; (2) 450°C ; (3) 550°C ; (4) 600°C ; (5) 750°C

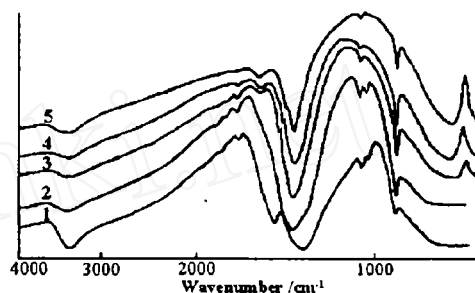
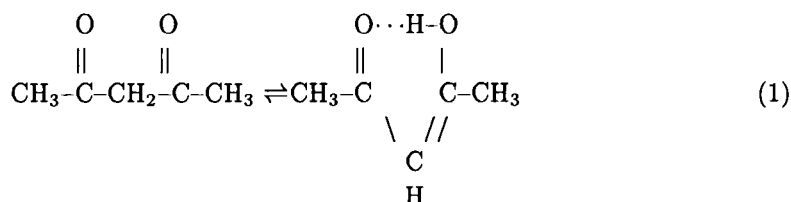


图 4 适量 HAcAc 的 BST 粉末不同温度下热处理的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR patterns of BST powders with suitable HAcAc at different heat treatment temperatures

(1) 350°C ; (2) 450°C ; (3) 550°C ; (4) 600°C ; (5) 750°C

添加适量 HAcAc 的 BST 干凝胶在不同温度下热处理的 FTIR 谱见图 4 所示. 曲线 1、2 均在 1753cm^{-1} 和 1693cm^{-1} 处出现 β -二酮的酮式异构体 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征双峰, 并在 1054cm^{-1} 和 1018cm^{-1} 处存在醇类 C-O 伸缩振动特征双峰, 而在 864cm^{-1} 处呈现醇类的另一特征峰. 比较曲线 3 与 1、2, 1700cm^{-1} 处附近的双峰弱化为单峰, 而在 1554cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 这反映了 HAcAc 在高温时由酮式向烯醇式异构体转变^[8], 其反应方程式如下所示:



此时 HAcAc 的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 与烯基 ($\text{C}=\text{C}$) 的共轭效应, 使共轭体系中的电子云密度平均化, 原来双键处电子云密度降低伸长, 力常数减小, 振动频率降低, 羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 吸收峰移向低波数. 已有人报道了 HAcAc 与钛醇盐结合发生酮式向烯醇式异构体转变, 使羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 有机功能团由 1700cm^{-1} 左右移向 1550cm^{-1} 或 1530cm^{-1} 处^[9,10]. 同时, 在 1490cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 波数处的双峰均弱化为单峰, 这是由于 C-O 活性基频振动特征吸收作用. 根据对应 DSC 曲线 2 中 491°C 的放热峰, 认为是 HAcAc 有机功能团变性; 此外, 在低波数 476cm^{-1} 附近出现峰位, 但强度较弱, 可认为开始晶化; 在 1636cm^{-1} 波数处亦发现了金红石相 TiO_2

新的特征吸收. 曲线 5、4 较 3 在 476cm^{-1} 波数处的晶化峰更明显, 其它 C-O、Ti-O 特征吸收强度减弱, 对照 DSC 曲线 2 中 577°C 的放热峰, 认为是 BST 薄膜晶化趋于完全的过程.

比较图 2、4, 可以得出的结论是: 由 HAcAc 调制的前驱体溶胶起始晶化温度降低, 起始晶化温度由 600°C 降至 550°C , 完好晶化温度从 651°C 降至 577°C . 但由于 HAcAc 的引入, 避免了类似图 3 中在低温区有机功能团以气体形式过快烧尽, 而不经历无机中间相过程所导致的薄膜微观结构多孔、疏松等不良倾向; 在高温时, HAcAc 酮式向烯醇式转变与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 螯合形成网络骨架结构, 弱化了 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的水解/聚合的活性. 其转变见式 (2):

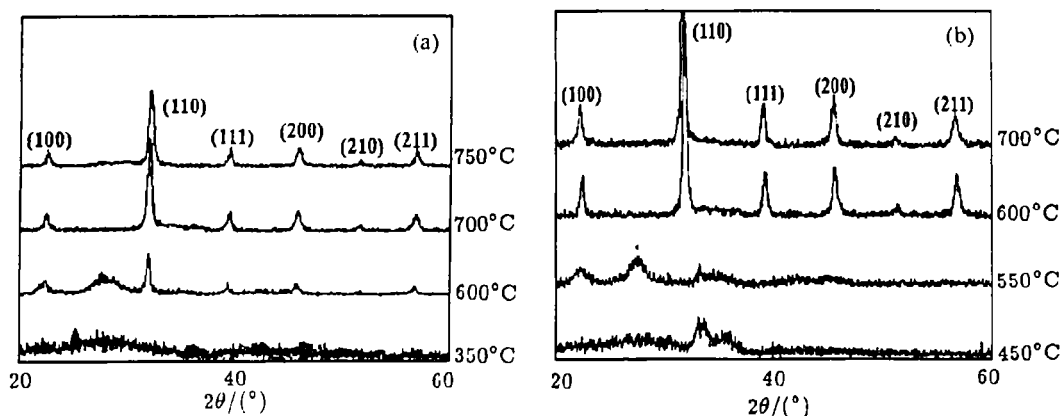
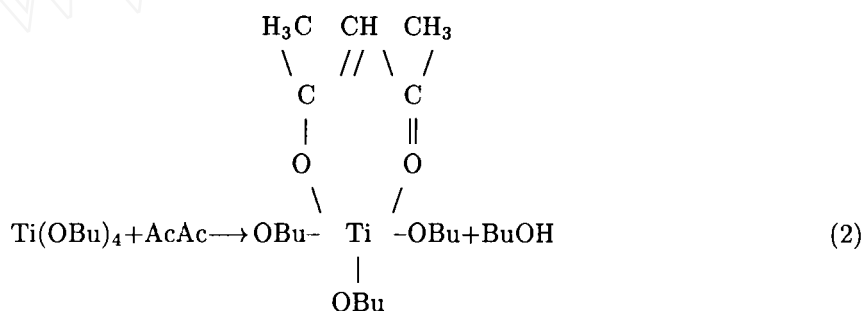


图 5 添加不同螯合剂的 BST 薄膜 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of BST thin films with different chelates

(a) HAc; (b) HAcAc

此时 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 均匀地入陷在此网络结构中, 随着温度升高经历一定无机中间过渡相互扩散作用后, 导致晶化更趋完好.

Si(100) 基片上不同螯合剂的 BST 薄膜, 在不同温度下热处理 0.5h 的 XRD 图谱如图 5 所示. 由 HAcAc 调制的 BST 薄膜较 HAc 的结晶温度提前, 中间过渡相金红石结构的 TiO_2 特征峰 $2\theta=27.46^\circ$ 等在 600°C 已消失, 并随热处理温度提高晶化程度更趋良好. 这可解释为 HAcAc 调制的 BST 薄膜, 由于网络结构的存在促成了中间相在较低温度下消失, 更利于形成钙钛矿结构的 BST 薄膜, 这与 FTIR 图谱结论相吻合.

在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上不同整合剂调制的 BST 薄膜 AFM 分析结果见图 6。不难看出由 HAcAc 调制的 BST 薄膜晶粒生长完好, 薄膜致密无裂缝和孔洞, 且均匀性较好; 而由 HAc 调制的结果表现为微观结构疏松、多孔洞。由此, 佐证 FTIR 和 XRD 的结果, 从而推断作为整合剂的 HAcAc 对制备优良 BST 薄膜有着其特殊的作用。

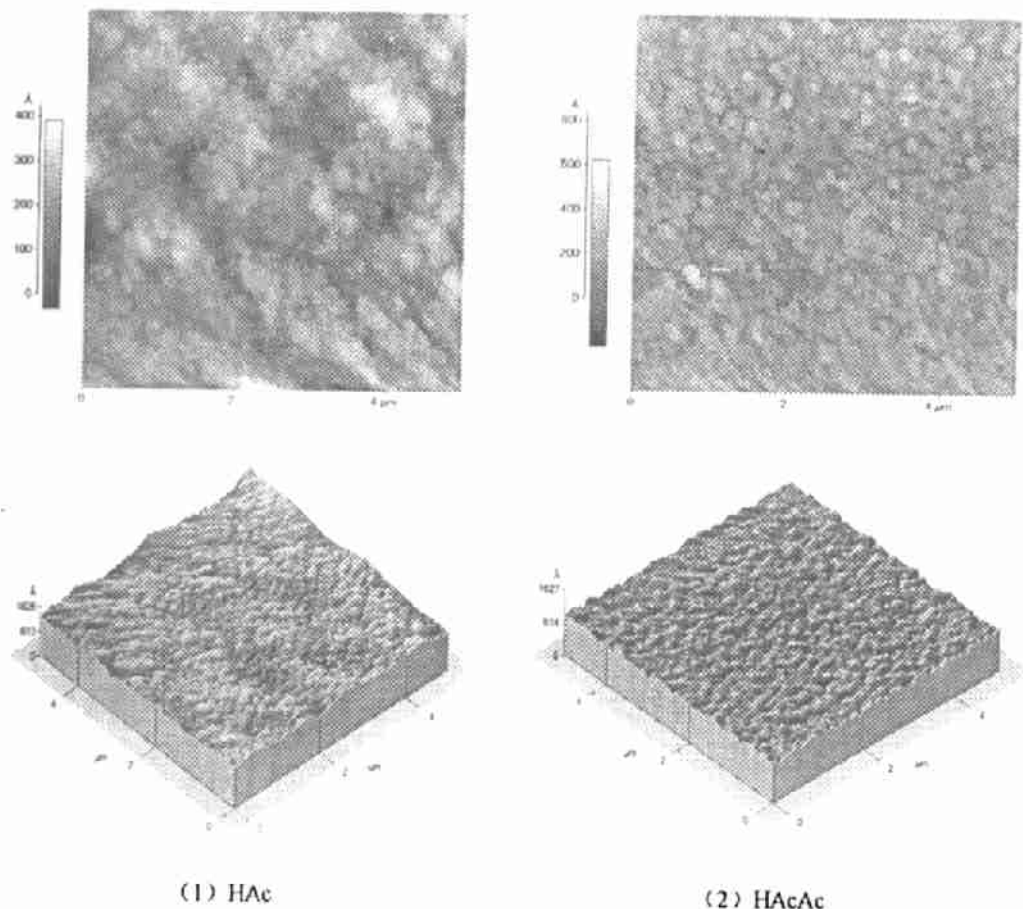


图 6 在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上添加不同整合剂的 BST 薄膜 AFM 图 (热处理温度为 750°C , 1.5h)

Fig. 6 AFM patterns of BST thin films with different chelates on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (750°C , 1.5h)

(1) HAc; (2) HAcAc

4 结论

1. 红外分析表明, 由 HAcAc 调制的 BST 干凝胶在高温区互变异构体的转变, 呈现烯醇式与钛醇盐结合的网络骨架状结构。
2. DSC 指出, 整合剂 HAcAc 调制的溶胶较 HAc 的结晶起始温度提前。
3. XRD、AFM 分析也分别论证了用 HAcAc 作整合剂, 有助于形成晶化完善、膜层致密、无裂纹和孔洞的 BST 铁电薄膜。

参考文献:

- [1] Ohfuji S, Itsumi M, Akiya H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 5854-5859.
- [2] Sugii N, Takagi K. *Thin Solid Films*, 1998, **323**: 63-67.
- [3] Sengupta L C, Ngo E, Stowell S, *et al.* *Ferroelectrics*, 1994, **153**: 359-364.
- [4] Shaikh A S, Vest G M. *J. Am. Cera. Soc.*, 1986, **69** (9): 682-688.
- [5] Gust M C, Evans N D, Momoda L A, *et al.* *J. Am. Cera. Soc.*, 1997, **80** (11): 2828-2836.
- [6] Ding Y P, Cheng J R, Li C M, *et al.* *Microstructure and electrical properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films prepared by sol-gel process*. In: edited by Vincenzini P ed. *Advances in Science and Technology*, Volume 20, Faenza : Techna Press, 1999. 615.
- [7] Ding Y P, Jin C Y, Meng Z Y. *Submitted to Mater. Res. Bull.*
- [8] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用. 上海: 上海交通大学出版社, 1993. 2 : 13 , 7 : 135.
- [9] Kamalasanan M N, Kumar N D, Chandra S. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 2741-2745.
- [10] Jang S I, Choi B C, Jang H M. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (5): 1327-1334.

Studies on the Chemical Mechanism of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method

JIN Cheng-Yu¹, DING Yong-Ping², MENG Zhong-Yan¹

(1. Department of Material Science, Shanghai University, Shanghai 201800, China; 2. Department of Material Science, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: FTIR analysis combined with DSC, XRD and AFM experiments was used to study on the chemical mechanism of thermal evolution for $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) thin films derived by sol-gel method. Acetylacetone(HAcAc) was introduced as a chelating agent to reduce a rapid hydrolysis rate of Ti-alkoxide, to improve its crystallization path, to decrease its crystallization temperature. And then the densified and crack-free BST thin films with better crystallization were fabricated.

Key words BST thin films; sol-gel method; FTIR; DSC; XRD; AFM