

退火温度对 $\text{Bi}_{3.15}(\text{Eu}_{0.7}\text{Nd}_{0.15})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜力学性能的影响

蒋大洞, 郑学军, 龚跃球, 朱 哲, 彭金峰

(湘潭大学 材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

摘 要: 利用金属有机物分解法(MOD)在 Pt/Ti/SiO₂/Si(111)衬底上制备了 $\text{Bi}_{3.15}(\text{Eu}_{0.7}\text{Nd}_{0.15})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BENT)薄膜, 并经 600℃、650℃、700℃、750℃退火处理。通过纳米压痕法测试了薄膜的硬度和弹性模量, 采用 X 射线衍射(XRD)测量了薄膜的残余应力。BENT 薄膜的晶粒尺寸随着退火温度的升高而不断变大。当晶粒尺寸从 37 nm 增大到 46 nm 时, 薄膜的硬度值从 8.4 GPa 减少到 3.1 GPa, 弹性模量从 171.5 GPa 减小到 141.6 GPa。随着退火温度从 600℃升高到 750℃时, 薄膜的残余压应力值从-743 MPa 减小到了-530 MPa。退火温度为 600℃的 BENT 薄膜具有最大的硬度和弹性模量。

关 键 词: 弹性模量; 硬度; 残余应力; 退火温度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Annealing Temperature on the Mechanical Properties of $\text{Bi}_{3.15}(\text{Eu}_{0.7}\text{Nd}_{0.15})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films

JIANG Da-Dong, ZHENG Xue-Jun, GONG Yue-Qiu, ZHU-Zhe, PENG Jin-Feng

(Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: $\text{Bi}_{3.15}(\text{Eu}_{0.7}\text{Nd}_{0.15})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BENT) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(111) substrates *via* metal-organic decomposition (MOD) and annealed at 600℃, 650℃, 700℃ and 750℃. The hardness and elastic modulus were measured by nanoindentation, and the residual stress was measured by X-ray diffraction (XRD). The grain sizes of the BENT thin films increase with the annealing temperatures increasing. With the grain size increasing from 37 nm to 46 nm, the hardness decreases from 8.4 GPa to 3.1 GPa and the elastic modulus decreases from 171.5 GPa to 141.6 GPa. While the annealing temperature increases from 600℃ to 750℃, the residual stress decreases from -743 MPa to -530 MPa. The BENT thin film annealed at 600℃ shows the largest hardness and elastic modulus.

Key words: elastic modulus; hardness; residual stress; annealing temperature

PbZrO₃-PbTiO₃ 等铅基压电材料的器件在生产、使用以及回收过程中存在铅毒性问题, 导致了其在环境保护和生物相容性方面的缺陷, 因此发展无铅压电材料备受关注^[1]。Bi_{4-x}Nd_xTi₃O₁₂(BNT)薄膜具有非常强的极化强度、优异的印迹和抗疲劳特性, 此

外, 它还具有与传统铅基铁电材料相媲美的铁电性能^[2]。研究表明, 通过以 La³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺和 Sm³⁺等稀土元素离子取代钛酸铋 Bi₄Ti₃O₁₂(BIT)结构中的 Bi³⁺离子能够提高铁电性能^[3-5]。目前, 人们在研究复合掺杂以改善 BIT 薄膜剩余极化强度的工作中

收稿日期: 2012-04-01; 收到修改稿日期: 2012-05-20

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划([2011]20); 国家自然科学基金(10825209); 长江学者奖励计划([2009]17); 湘潭大学博士科研启动基金(11QDZ24)

Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (PCSIRT[2011]20); National Natural Science Foundation of China (10825209); Changjiang Scholar Incentive Program ([2009]17); Start-up Fund Dr of Xiangtan University (11QDZ24)

作者简介: 蒋大洞(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: kaditin@gmail.com

通讯作者: 郑学军, 教授. E-mail: zhengxj001@163.com

取得了很大进步,例如在 BIT 薄膜中复合掺杂 Ho 和 Mo(BHTM)^[6]、La 和 Zr(BLTZ)^[7]、Nd 和 V (BNTV)^[8]等等,它们都是无铅铁电材料的候选者。

然而,有关 BIT 基薄膜力学性能的报道比较少。薄膜的力学性能与剥离、脆性断裂和疲劳退化有着重要的联系,它们都是影响铁电薄膜器件可靠性的关键性因素^[9]。薄膜和基底之间的结构失配、热失配以及薄膜制备中产生的残余应力^[10]。研究表明,残余压应力会导致薄膜从基底上剥离,而残余拉应力则可能会导致薄膜产生表面裂纹。因此,选择合适方法来提高复合掺杂 BIT 薄膜的力学性能是很有必要的。

本工作采用金属有机物沉积法(MOD)制备了复合掺杂 BENT 铁电薄膜样品,并在 600℃~750℃温度范围内退火。分别使用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和纳米压痕表征了薄膜的微结构和力学性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验采用 MOD 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si(111)衬底上制备 BENT 薄膜。使用的前驱体原料包括醋酸铋(Bi(CH₃CO₂)₃)、醋酸铕(Eu(CH₃CO₂)₃)、醋酸钕(Nd(CH₃CO₂)₃)和钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄),溶剂为醋酸(CH₃CO₂H)和乙酰丙酮(CH₃COCH₂COCH₃)。用过量 10%的醋酸铋以补偿 Bi 原子的消耗,将 $n(\text{Bi}):n(\text{Eu}):n(\text{Nd}):n(\text{Ti})=3.465:0.7:0.15:3$ 的前驱体溶液涂在衬底上以 4000 r/min 的速度甩膜 30 s。经过甩膜过程之后,在 400℃下将湿膜烘干以除去其中的有机物质,接着重复 7 次这个涂膜/干燥过程以达到所需的薄膜厚度。用快速退火炉将预焙烤的薄膜在氧环境中退火 400 s 以促进结晶,退火温度分别为 600、650、700 和 750℃。

1.2 表征方法

BENT 铁电薄膜的微结构用 XRD (PANalytical, χ' Pert PRO, Netherlands)进行表征,仪器的工作电流和工作电压分别为 30 mA 和 40 kV。薄膜内的元素组成采用 INCA X 射线能谱仪(EDS)进行分析。薄膜的表面及断面形貌通过 FE-SEM (1530, LEO, Germany)表征,放大倍数为 20 K。薄膜的弹性模量和硬度用纳米力学测试仪(Triboindenter, Hysitron, USA)测量。薄膜中的残余应力通过传统 $\sin^2\psi$ 法估算。选择 BENT 薄膜样品的(117)晶面,用 X 射线在倾斜角 $\psi=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ 下以 0.25°/min 的扫描速度、

0.02°的步进角进行扫描从而得到传统 $\sin^2\psi$ 法所需 XRD 数据。

2 结果与讨论

图 1 分别给出了退火温度为 600、650、700 和 750℃的复合掺杂 BENT 薄膜的 XRD 图谱和退火温度为 750℃的 BENT 薄膜的 EDS 能谱。从图 1(a)可以看出,BENT 薄膜具有铋层状钙钛矿多晶结构,没有焦绿石相以及其他与 Eu 和 Nd 元素相关的杂相。根据谢乐公式,薄膜的晶粒尺寸可以通过 XRD 图谱进行估算^[11]:

$$d = 0.9\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

其中 d 、 λ 、 B 和 θ 分别是晶粒尺寸、Cu K α 射线的波长、衍射峰的半高宽(FWHM)和相应的布拉格衍射角。由于在图 1 (a)所示的 XRD 谱中,(0016)峰的衍射强度相对来说比较强,所以可以选择(0016)峰计算 BENT 薄膜中的平均晶粒尺寸。通过 Jade 6 软件,得到不同退火温度下 BENT 薄膜样品(0016)峰的

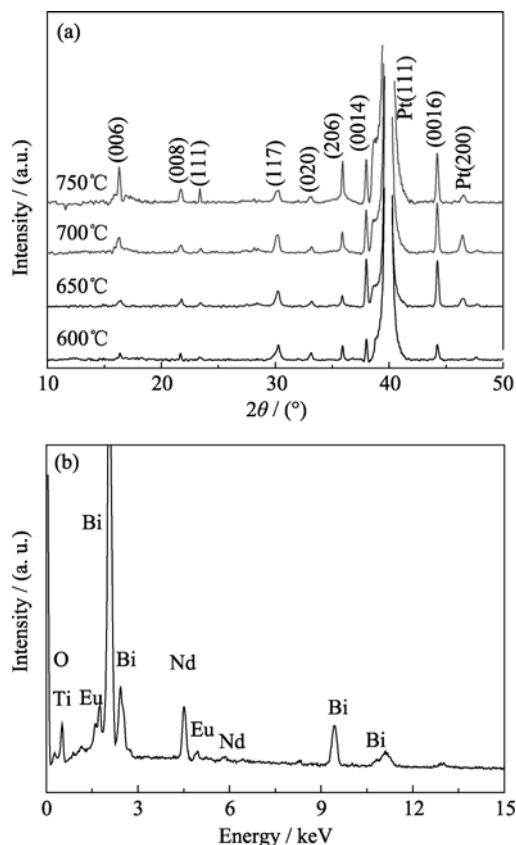


图 1 (a) 退火温度分别为 600、650、700、750℃的 BENT 薄膜的 XRD 图谱, (b) 退火温度为 750℃的 BENT 薄膜的 EDS 能谱分析

Fig. 1 (a) XRD patterns of BENT thin films annealed at 600℃, 650℃, 700℃, 750℃, (b) EDS analysis of BENT thin film annealed at 750℃

FWHM 分别为 0.288° 、 0.199° 、 0.193° 、 0.184° , 2θ 值分别为 44.205° 、 44.205° 、 44.189° 、 44.189° 。利用公式(1)算出退火温度为 600°C 、 650°C 、 700°C 和 750°C 的 BENT 薄膜的平均晶粒尺寸分别为 37、43、44 和 46 nm。BENT 薄膜的晶粒尺寸非常小, 这是因为快速退火的退火时间非常短(400 s)。这样的退火处理可以为结晶提供足够的能量, 但是却不足以使晶粒生长完全。从图 1(b)中可以看出, EDS 检测到了 Ti、Bi、O、Eu、Nd、Pt 和 Si 等元素, 其中的 Nd、Eu、Bi 峰来源于 BENT 薄膜, 而 Pt、Si 峰来源于衬底。

图 2 给出了退火温度为 750°C 的 BENT 薄膜样品的表面形貌和断面形貌图。如图 2(a)所示, 薄膜没有表面裂纹。而对于铁电薄膜来说, 表面裂纹的存在会影响薄膜的微结构和铁电性能^[10]。由图 2(a)可以估算出退火温度为 750°C 的 BENT 薄膜样品的晶粒尺寸在 35~200 nm 之间。在图 2(b)所示的断面形貌图中, 可以看到位于 BENT 薄膜和 Pt 电极之间有清晰边界, 薄膜的厚度大概为 460 nm。

BENT 薄膜的硬度和弹性模量可以通过纳米压痕测试得到。对于退火温度在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 范围内的每一个样品, 在样品表面施加 4 种不同的载荷(250、500、750、1000 μN)做纳米压痕测试, 进行 5 次重

复实验。图 3 给出了纳米压痕测试得到的这些样品典型的载荷-深度曲线。根据 Oliver-Pharr 方法, BENT 薄膜的硬度和弹性模量可以由载荷-深度曲线得到^[12], 它们的大小与压入深度有关系。为了避免表面效应和基底效应, 计算硬度和弹性模量时将采用压入深度在薄膜厚度的 10%~15%之间的载荷-深度曲线^[13]。对于退火温度 600、650、700 和 750°C 的 BENT 薄膜来说, 硬度分别为 8.4、5.9、4.9 和 3.1 GPa, 弹性模量分别为 171.5、150.3、147.3 和 141.6 GPa, 这些结果分别列于图 3 中。图 4 给出了硬度和弹性模量随退火温度的变化关系。与晶粒尺

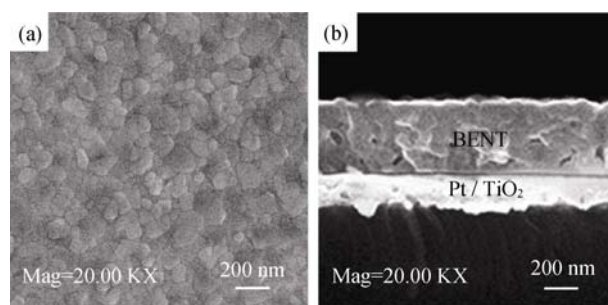


图 2 退火温度为 750°C 的 BENT 薄膜的表面形貌图(a)和断面形貌图(b)

Fig. 2 Surface morphology (a) and typical cross-sectional micrograph (b) of BENT thin film annealed at 750°C

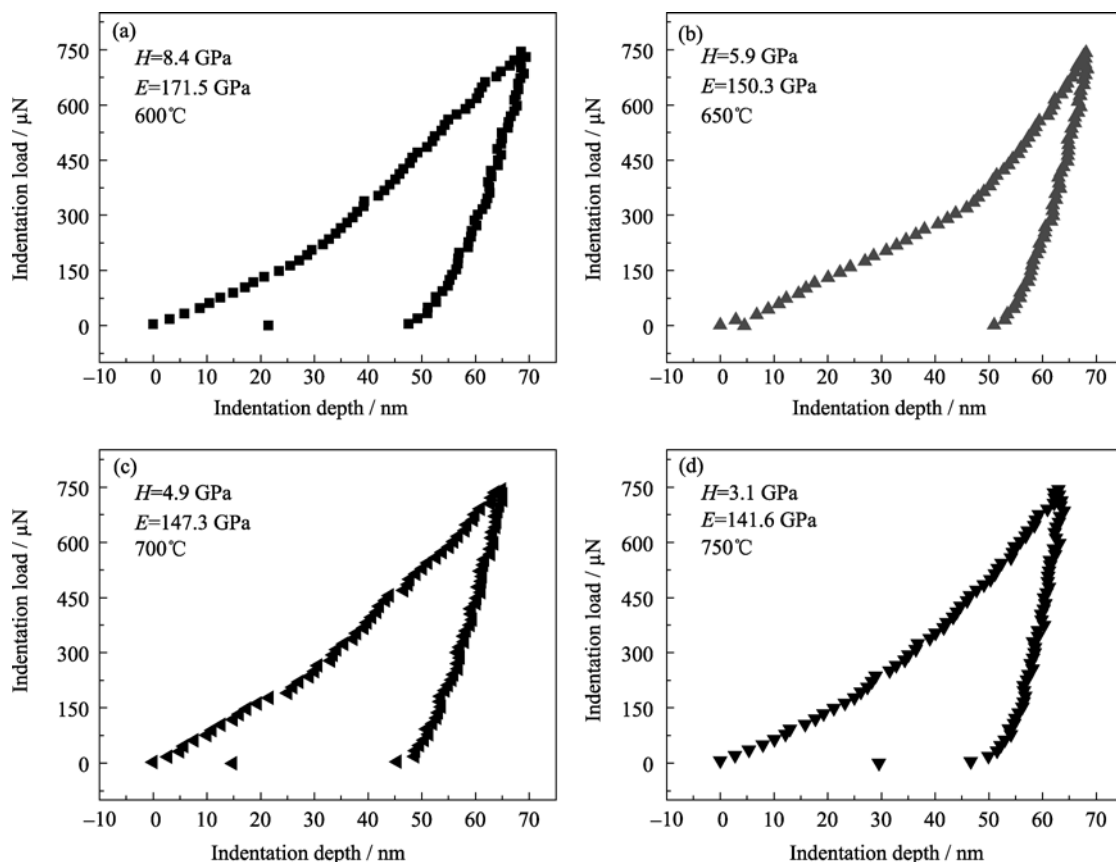


图 3 四种不同退火温度的 BENT 薄膜典型的载荷-深度曲线

Fig. 3 Typical load-displacement indentation curves of BENT thin films annealed at different annealing temperatures

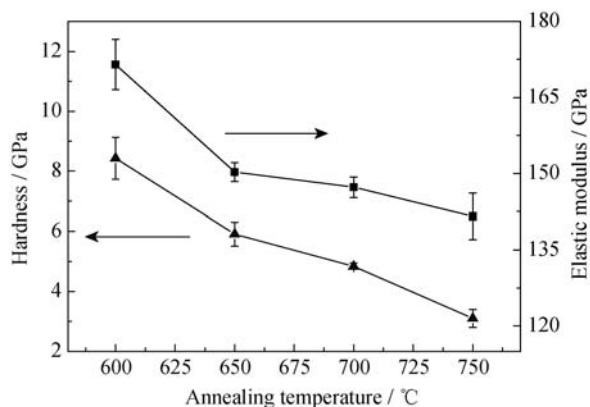


图 4 BENT 薄膜中硬度、弹性模量随退火温度的变化关系
Fig. 4 Hardness versus annealing temperature and elastic modulus vs annealing temperature curves for BENT thin films

寸的变化趋势相反, 当退火温度从 600℃ 升高到 750℃, 薄膜硬度不断减小。一般认为, 材料的硬度对晶粒尺寸的大小具有明显的依赖性。它们之间的关系可以通过经典 Hall-Petch 方程描述^[9]:

$$H = H_i + k_{H-P} d^{-1/2} \quad (2)$$

其中 H_i 是晶格摩擦力, k_{H-P} 是 Hall-Petch 常数。根据公式(2)可知, 随着晶粒尺寸的增大, 薄膜硬度将会减小。有模型从位错和晶界方面来解释 Hall-Petch 关系^[14-16]。与硬度一样, 弹性模量也有随晶粒尺寸(或者退火温度)增大而减小的趋势。已有文献报道, 晶粒尺寸越大会导致弹性模量越小^[17]。

计算铁电薄膜的残余应力时, 应该考虑弹性常数、介电常数和压电常数等材料参数^[10]。然而, BENT 薄膜的这些参数不易得到。如果可以估测出 BENT 薄膜的弹性模量, 那么残余应力可以通过 $\sin^2 \psi$ 法作近似的估算。在(117)扫描晶面时, 倾斜角为 $\psi=0^\circ$ 、 15° 、 30° 和 45° 时得到的不同退火温度的 BENT 薄膜样品的 XRD 数据如图 5 所示。以 $2\theta_\psi$ 为

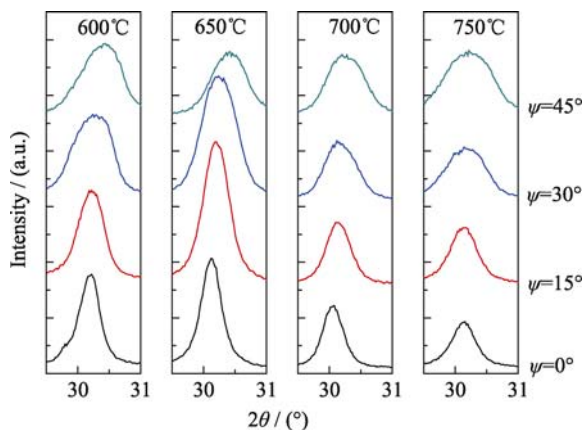


图 5 不同退火温度的 BENT (117) 晶面在不同倾斜角 ψ 下的 XRD 峰

Fig. 5 XRD peaks of BENT (117) plane for different annealing temperature with different tilt angles ψ

纵坐标轴、 $\sin^2 \psi$ 为横坐标轴将图 5 中的数据进行整理, 并在图 6 中给出。根据最小二乘法, 用 ORIGIN 软件拟合出 $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ 的线性关系, 得到的斜率 ($\partial(2\theta_\psi)/\partial(\sin^2 \psi)$) 分别为 0.174、0.166、0.154 和 0.144。于是, BENT 薄膜样品的残余应力可以用下面的公式计算出来:

$$\sigma_{\text{res}} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (3)$$

其中, E 是弹性模量, ν 是泊松比, θ_0 是无应力试样的布拉格角。若采用纳米压痕测试得到的弹性模量, 而泊松比近似地取为 0.3 时^[10], 根据公式(3)可计算出退火温度为 600、650、700 和 750℃ 的 BENT 薄膜样品中的残余应力分别为 -743、-622、-547 和 -530 MPa, 薄膜表面不会出现裂纹。图 7 给出了残余应力随退火温度的变化关系。随着退火温度从 600℃ 升到 750℃, 残余压应力不断地减小。晶粒尺寸随退

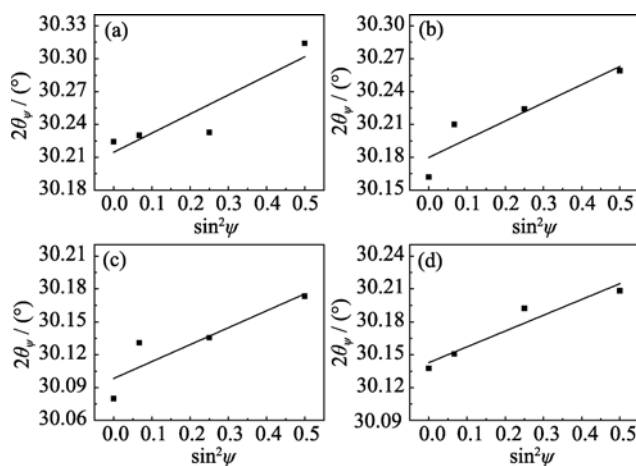


图 6 不同退火温度下的 BENT 薄膜中 $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ 的关系
Fig. 6 Plots of $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$ for BENT thin films annealed at different temperature

(a) 600℃; (b) 650℃; (c) 700℃; (d) 750℃

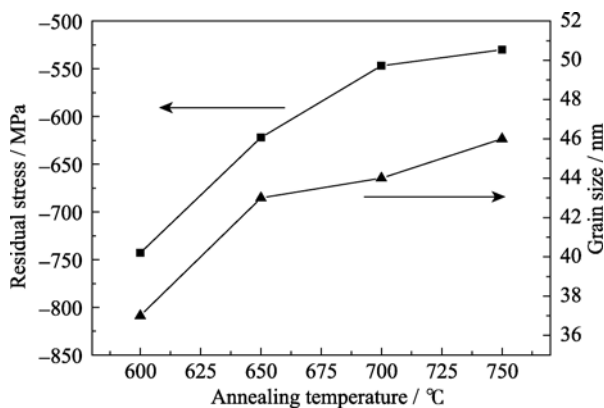


图 7 BENT 薄膜的残余应力和晶粒尺寸随退火温度的变化关系

Fig. 7 Residual stress and grain size for BENT thin films as functions of annealing temperature

火温度的变化关系也在图7中给出。从图7中可以看出, BENT薄膜的晶粒尺寸随着退火温度的升高而增大, 这与钛酸铋薄膜的变化规律一致^[18]。退火温度升高会增加薄膜的表面迁移率, 使得薄膜可以通过不断增大晶粒对来减小晶界面积以及降低其总能量。因此退火温度越高, 晶粒尺寸会越大。另一方面, 随着晶粒尺寸的增大以及畴数量的增加, 不同畴域之间的择优排列可能部分地消除残余应力^[19]。因此, 残余压应力显示出随着退火温度升高而减小的趋势。

3 结论

通过用 XRD、FE-SEM 和纳米压痕测试表征了 MOD 法制备并经 600、650、700、750℃退火处理的 BENT 复合掺杂铁电薄膜的微结构和力学性能, 研究了退火温度对微结构、硬度、弹性模量和残余应力的影响。结果表明, 在 600~750℃范围内, 晶粒尺寸随着退火温度的升高而不断增大。由于晶粒尺寸的影响, 硬度和弹性模量都随着退火温度的升高不断减小, 其中硬度随晶粒尺寸的变化符合经典的 Hall-Petch 关系。另外, BENT 薄膜中的残余应力为压应力, 不会导致薄膜产生表面裂纹, 而退火温度的升高, 会导致 BENT 薄膜中的残余压应力变小。在不同温度退火的 BENT 薄膜中, 退火温度为 600℃的薄膜具有最大的硬度和弹性模量。

参考文献:

- [1] Cross E. Materials science: lead-free at last. *Nature*, 2004, **432(7013)**: 24–25.
- [2] Chon U, Jang H M, Kim K B, *et al.* Layered perovskites with giant spontaneous polarizations for nonvolatile memories. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89(8)**: 087601–1–4.
- [3] Lee H N, Hesse D, Zakharov N. Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films of uniform a-axis orientation on silicon substrates. *Science*, 2002, **296(5575)**: 2006–2009.
- [4] Liu C Y, Guo D Y, Wang C B, *et al.* Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by Sol-Gel method. *J. Mater. Sci.*, 2012, **23(3)**: 802–806.
- [5] Zheng X J, He L, Zhou Y C, *et al.* Effects of europium content on the microstructural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89(25)**: 252908–1–3.
- [6] Fu C J, Huang Z X, Li J, *et al.* Preparation and ferroelectric properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ cosubstituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by Sol-Gel method. *J. Electron Mater.*, 2010, **39(2)**: 258–261.
- [7] Zhang S T, Chen Y F, Wang J, *et al.* Ferroelectric properties of La and Zr substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84(18)**: 3660–3662.
- [8] Zhong X L, Hu Z S, Li B, *et al.* Microstructures and electrical properties of $\text{Nd}^{3+}/\text{V}^{5+}$ -cosubstituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310(21)**: 4516–4520.
- [9] Wen H, Wang X H, Li L T. Mechanical properties of Sol-Gel derived BiScO_3 - PbTiO_3 thin films by nanoindentation. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100(8)**: 084315–1–5.
- [10] Zheng X J, Yi W M, Chen Y Q, *et al.* The effects of annealing temperature on the properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Scripta. Mater.*, 2007, **57(8)**: 675–678.
- [11] Zhang D Z, Zheng X J, Feng X, *et al.* Ferro-piezoelectric properties of $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 thin film prepared by metal-organic decomposition. *J. Alloys Compd.*, 2010, **504(1)**: 129–133.
- [12] YAO Su-Wei, ZHANG Lu, ZHANG Wei-Guo, *et al.* Nanomechanics properties research of anodic aluminium oxide film. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(3)**: 736–740.
- [13] Wang Y H, Moitreyee M R, Kumar R, *et al.* The mechanical properties of ultra-low-dielectric-constant films. *Thin Solid Films*, 2004, **462-463**: 227–230.
- [14] Conrad H. Effect of grain size on the lower yield and flow stress of iron and steel. *Acta Metall.*, 1963, **11(1)**: 75–77.
- [15] Li J C M. Petch relation and grain boundary sources. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1963, **227**: 239–247.
- [16] Ashby M F. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Philos. Mag.*, 1970, **21(170)**: 399–424.
- [17] Delobelle P, Guillon O, Blanc E F, *et al.* True Young modulus of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films measured by nanoindentation. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85(22)**: 5185–5187.
- [18] Liu W L, Xia H R, Han H, *et al.* Structural, morphology and electrical studies of Sm-modified bismuth titanate thin films on Si (100). *J. Solid State Chem.*, 2004, **177(9)**: 3021–3027.
- [19] 杨卫. 力电失效率. 北京: 清华大学出版社, 2001: 18–19.