

文章编号: 1000-324X(2005)01-0144-07

有机凝胶法制备 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 铁电薄膜及其电性能研究

赵九蓬, 强亮生, 张 蕾

(1. 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用有机凝胶法制备了 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50) 铁电薄膜. 研究了 pH 值和 EDTA 的用量对 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液稳定性的影响, 并对不同 pH 值条件下获得的 Sr-Ba-Nb 干凝胶的热分解历程进行了对比. 计算和实验结果表明, 制备 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液的最佳 pH=8, EDTA: 金属离子 (摩尔比)=2:1. 在 700°C 下退火 30min 所得 SBN50 薄膜为单一钨青铜结构多晶薄膜. 室温下, 测试频率 1kHz 时, 薄膜的介电常数为 221, 介电损耗为 0.02, 剩余极化强度 $P_r = 8.17\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 $E_c = 16.9\text{kV}/\text{cm}$.

关 键 词: 铌酸锶钡薄膜; 有机凝胶法; 电性能

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

1 引言

铌酸锶钡 ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $0.25 < x < 0.75$, 简称 SBN) 属于四方钨青铜型结构. 其单晶体由于具有优良的线性电光效应, 如其有效线性电光系数为铌酸锂单晶的 10~100 倍, 而半波电压仅为铌酸锂单晶的 1/10, 而广泛用于制作各类电光调制器. SBN 单晶体的热释电系数比一般材料大得多, 且热导率低, 介电损耗小, 机械强度高, 因此, 还是制备低频、小面积热释电红外探测器的优良材料^[1~3]. SBN 单晶生长过程中, 常有开裂、产生条纹等问题, 因而生长大尺寸、透明无条纹的 SBN 单晶难度较大, 价格也较昂贵. 因此, 采用各种不同的薄膜制备技术异质外延的 SBN 薄膜成为拓展晶态 SBN 材料应用的一条有效途径.

目前, SBN 铁电薄膜多采用溶胶-凝胶方法制备^[4~6], 所用原料通常为金属醇盐, 如乙醇铌、丁醇铌、丁醇锶、丁醇钡等, 由于金属醇盐极易水解, 因此在制备过程中要求的条件极为苛刻, 需要严格的惰性气体保护. 鉴于这种情况, 国内研究 SBN 薄膜的单位很少, 只有四川大学、台湾清华大学采用脉冲激光沉积法 (PLD) 和香港理工大学采用溶胶-凝胶方法制备了 SBN 薄膜. 而国外有关 SBN 薄膜方面的文献资料也为数不多. 近年来, 采用有机凝胶法 (Organic gel method) 制备薄膜材料越来越受到重视. 有机凝胶法是以羟基羧酸, 如柠檬酸、乙二胺四乙酸 (EDTA) 为螯合剂, 与金属离子形成水溶性金属羧酸盐配合物, 并以此为原料制备铁电薄膜. 该方法具有如下优点: 可从水溶液中制备铁电薄膜, 解决 sol-gel 方法的金属醇盐极易水解问题; 可达到分子水平的均匀混合; 可以准确控制化学计量比; 工艺简单, 无需复杂的设备. 目前, 用有机凝胶法已制备了多种铁电薄膜, 如 BaTiO_3 ^[7], SrTiO_3 ^[8], 但尚未见用该方法制备 SBN 薄膜的报道.

收稿日期: 2003-12-10, 收到修改稿日期: 2004-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50232030, 10172030)

作者简介: 赵九蓬 (1973-), 女, 副教授. E-mail: jpzhao@hit.edu.cn

本研究拟采用有机凝胶法制备 SBN 薄膜, 利用柠檬酸和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为金属螯合剂, 从相应的金属氧化物和硝酸盐出发, 制备水溶性的金属铌-柠檬酸配合物溶液和金属锶-EDTA、钡-EDTA 配合物溶液, 并以其为原料, 制备 SBN 铁电薄膜, 并对薄膜的电性能进行表征.

2 实验

2.1 SBN50铁电薄膜的制备

采用高纯的 Nb_2O_5 (纯度 >99.99%)、分析纯的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 HF 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料, 以柠檬酸和乙二胺四乙酸 (EDTA) 为配位剂, 以氨水和 6mol/L 硝酸调节溶液的 pH 值.

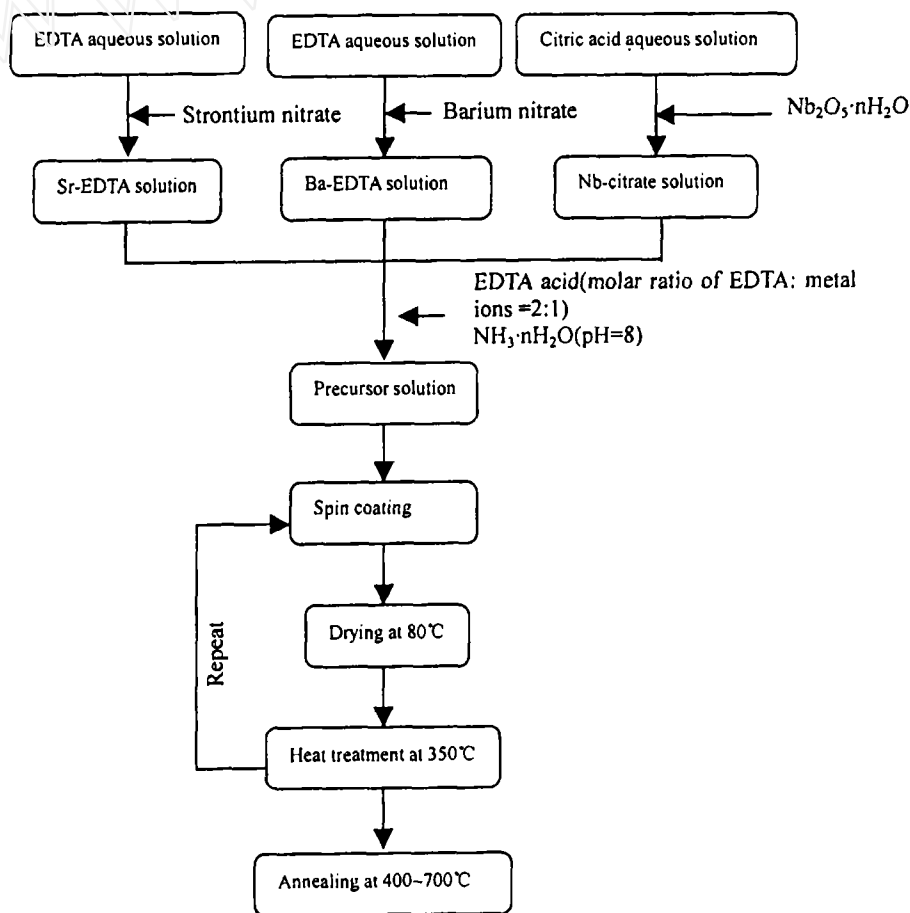


图 1 有机凝胶工艺制备 SBN 铁电薄膜工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation of SBN thin films by the organic gel method

首先制备 Ba-EDTA、Sr-EDTA 和 Nb-柠檬酸配合物, 具体方法见文献 [9]. 按摩尔比 Sr:Ba:Nb=0.5:0.5:2.0 分别量取 Sr-EDTA、Ba-EDTA 和 Nb-柠檬酸溶液. 将三种溶液均匀混合后, 按 EDTA:金属离子(摩尔比)=2:1 加入过量的 EDTA, 并用氨水调节 pH 值分别为 8 和 10, 以研究 pH 值对凝胶热分解的影响. 将所获得的透明的淡黄色溶液在 80°C 进行干燥, 得到粘

度为 15mPa·s 的前驱体溶液. 然后将此溶液旋转涂覆在 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 的 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 基片上 (4000r/min, 20s), 所得湿膜在 80°C 干燥, 再经 350°C、保温 30min 热分解. 为了增加薄膜厚度, 重复上述过程 5 次, 最后分别在 400, 500, 600, 700°C 下退火 30min, 形成 Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ 铁电薄膜, 其制备工艺流程如图 1 所示.

2.2 仪器分析

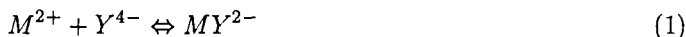
采用日本 2028 理学 -D/max-IIB 型 X 射线衍射仪测定不同退火温度下所得薄膜的相组成; 用 Netzsch-sta449C 型综合热分析仪测定干凝胶的 TG-DTA 曲线; 采用红外光谱对干凝胶的晶化情况进行分析; 测量薄膜电学性质时, 上电极材料为 Pt, 用 HP 4294A 型阻抗分析仪测量薄膜的介电性质; 用 RT66A 型铁电测试仪测量薄膜的铁电性能.

3 结果和讨论

3.1 pH 值和 EDTA 加入量的影响

采用有机凝胶法制备铁电薄膜, 获得均匀、稳定的前驱体溶液是关键. 而 pH 值的大小和 EDTA 与金属离子的摩尔比将直接影响到金属离子和羧酸根离子的络合, 从而影响前驱体溶液的稳定性. 我们通过计算 Sr-EDTA 和 Ba-EDTA 配合物的条件形成常数 K_{cf} 获得制备稳定 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液的最佳 pH 值.

对于二价金属离子 M^{2+} , 如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 和乙二胺四乙酸根离子 $(CH_2N)_2(CH_2COO)_4^{4-}$ (Y^{4-}) 可以发生如下的配位反应:



该反应的形成常数 $K_f = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}]$. 在水溶液中, EDTA 酸可以以 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 或 Y^{4-} 形式存在, 其比例取决于溶液 pH 值的大小. 当 pH 值较低, 即氢离子浓度较高时, Y^{4-} 浓度减小, (1) 式将向左移动. 因此, 考虑到 pH 值的影响, (1) 式的条件形成常数可用下式表示:

$$K_{cf} = \alpha_4 K_f \quad (2)$$

$$\frac{1}{\alpha_4} = \frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \quad (3)$$

式中, C_{H_4Y} 表示未配位的全部 EDTA 的浓度, 即 $C_{H_4Y} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$; K_{ai} ($i=1,2,3,4$) 是 EDTA 不同质子化形式 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 和 HY^{3-} 的离解常数, 其值分别为 1.0×10^{-2} 、 2.2×10^{-3} 、 6.9×10^{-7} 和 5.5×10^{-11} ^[10]. 此外, Ba-EDTA 和 Sr-EDTA 的形成常数分别为 5.75×10^7 、 4.26×10^8 ^[11]. 这样, 不同 pH 值下 Ba, Sr-EDTA 配合物的条件形成常数 K_{cf} 就可以通过 (2) 式计算出来, 其结果列于表 1 中.

从表中可见, α_4 和 K_{cf} 值均随 pH 值的增大而增大, 说明在较高的 pH 值条件下, 更多的 EDTA 解离成羧酸根离子与金属离子配位. 当 pH 值 > 8 时, K_{cf} 值很高 ($> 10^5$), 足以形成稳定的金属-EDTA 配合物. 对于 Nb-柠檬酸配合物, Y.Narendar 报道当 pH 值 < 5 时不能稳定存在^[12]. 因此, 当 pH > 8 时, 才能制备稳定的 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液.

表 1 不同 pH 值下的 Ba, Sr-EDTA 配合物的 α_4 和条件形成常数 K_{cf}

Table 1 α_4 and conditional formation constants K_{cf} of Ba, Sr-EDTA complexes at different pH values

pH	α_4	Ba-EDTA	Sr-EDTA
2	4.1×10^{-14}	2.36×10^{-16}	1.75×10^{-5}
3	6.3×10^{-11}	3.62×10^{-3}	2.68×10^{-2}
4	3.6×10^{-9}	2.07×10^{-1}	1.53
5	3.5×10^{-7}	2.61×10	1.49×10^2
6	2.2×10^{-5}	1.27×10^3	9.37×10^3
7	4.8×10^{-4}	2.76×10^4	2.04×10^5
8	5.4×10^{-3}	3.11×10^5	2.30×10^6
9	5.2×10^{-2}	2.99×10^6	2.22×10^7
10	3.5×10^{-1}	2.01×10^7	1.49×10^8
11	8.5×10^{-1}	4.89×10^7	3.62×10^8
12	9.8×10^{-1}	5.64×10^7	4.17×10^8

加入的氨水可以与溶液中的 NO_3^- 离子形成 NH_4NO_3 , NH_4NO_3 在加热过程中, 可以释放大热量和气态产物, 从而加速凝胶的热分解反应. 因此, pH 值越大, 加入的氨水量就越多, 形成的 NH_4NO_3 越多, 加热分解释放的热量和气体越多, 这样会导致制备的薄膜在热处理过程极易开裂. 所以, 实验中应尽可能避免加入过多的氨水. 综上所述, 为获得稳定的 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液, 并避免形成大量的 NH_4NO_3 , 最佳 pH 值应选择为 8 左右.

实验中还发现, 在 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液干燥脱水过程中, 会出现白色的钡或锆的

水合物沉淀, 而加入过量的 EDTA, 使 EDTA 与金属离子摩尔比为 2:1, 可以抑制沉淀的形成.

3.2 SBN 薄膜的相组成和电性能

图 3 是干凝胶在不同温度下处理 2h 后的红外吸收光谱. 未经热处理的干凝胶在 1418 和 1589 cm^{-1} 处存在 COO^- 基团的振动峰 (图 3(a)). 500°C 热处理后的粉体中仍存在 COO^- 基团的振动峰, 但其强度随温度的升高而减弱. 同时, 在 500 和 850 cm^{-1} 处出现了 Sr-O, Ba-O 和 Nb-O 峰, 说明此时样品中生成了 SBN 相, 位于 2337 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吸附在粉

图 2 为在不同 pH 值下获得的两种 Sr-Ba-Nb 凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线. 从曲线上可以看出, 凝胶的热分解历程包括三个阶段, 第一个阶段的失重对应应在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间有一较宽的吸热峰, 这是由于凝胶中的水脱去所引起的; 在 $280 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的失重对应一放热峰, 这是由于金属羧酸盐凝胶加热分解放出大量热量所引起的, 同时伴随有 NO_2 , CO_2 和 H_2O 等气体放出; 第三个阶段的失重发生在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间, 对应一放热峰, 这可能是由于凝胶中剩余有机组分的氧化所造成的. 此后, 加热到 800°C , 未见有明显的放热峰和失重现象. 从图中可见, 凝胶热分解反应的放热峰随溶液 pH 值的增大而增高, 重量损失也随 pH 值的增大而增多. 这是由于在实验中使用氨水调节溶液的 pH 值,

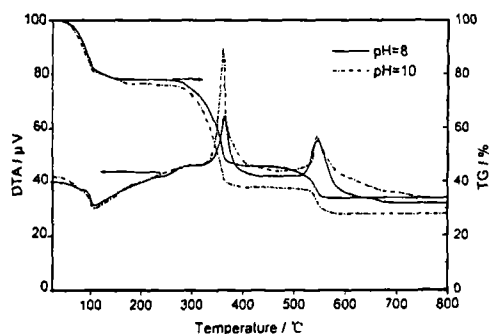


图 2 不同 pH 值获得的凝胶前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG/DTA curves of the Sr-Ba-Nb pre-cursors obtained at different pH values

体上的 CO_2 分子. 700°C 处理的样品中, COO^- 基团消失说明有机组分已完全分解, 而 Sr-O , Ba-O 和 Nb-O 峰明显增强, 说明此时已形成单一的 SBN 相.

图 4 为在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 退火 30min 后所得 SBN50 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出薄膜在热处理过程中由非晶态到晶态结构的转变过程. 400°C 下煅烧所得的薄膜

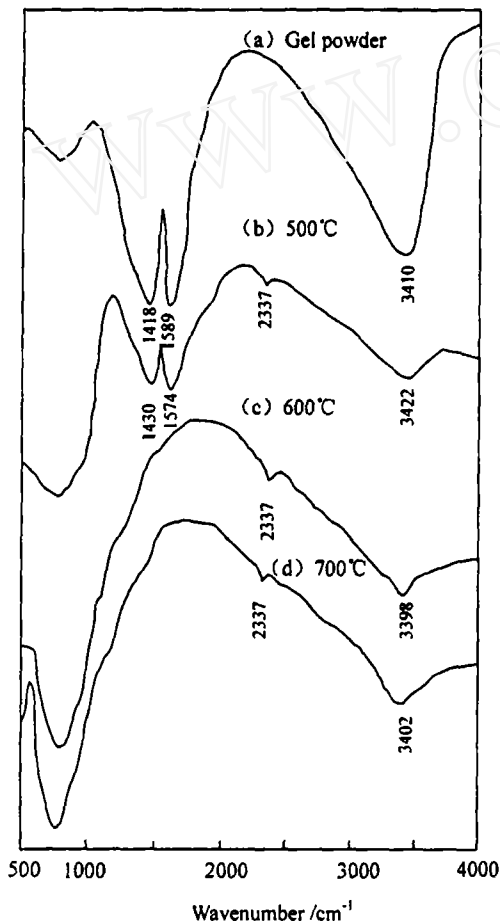


图 3 干凝胶经不同温度处理后样品的红外光谱
Fig. 3 Changes in FTIR spectra of gel powders with heat treatment at various temperatures

为非晶态, 随着温度升高到 500°C , 有四方钨青铜 SBN 相的衍射峰出现, 但仍存在有大量的非晶态物质. 而后, 随温度进一步升高, SBN 相衍射峰逐渐增强, 直到 700°C , SBN 薄膜晶化完全, 可得到单一钨青铜相的 SBN. 同时可以看出, 在 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 片上沉积的 SBN 薄膜为多晶铁电薄膜, 没有出现沿 c 轴取向的择优生长. 计算 700°C 退火所得 SBN 薄膜的晶格常数为 $a=b=12.4656\text{nm}$, $c=3.9527\text{nm}$.

图 5 给出了以有机凝胶法制备的 SBN50 铁电薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化

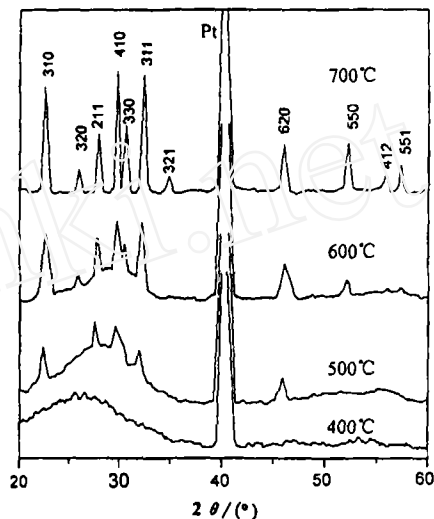


图 4 不同退火温度下所得 SBN50 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the SBN50 films annealed at different temperatures

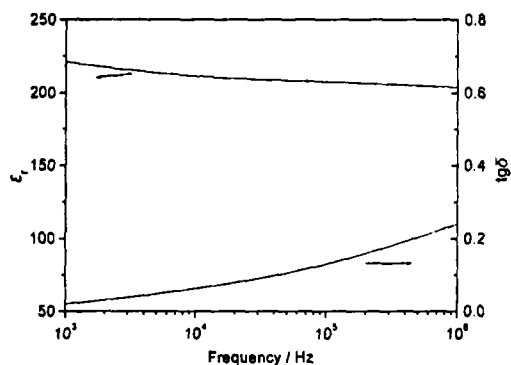


图 5 700°C 退火所得薄膜的介电常数和介电损耗与频率的变化

Fig. 5 Dielectric constant and loss tangent as a function of frequency for SBN50 thin film annealed at 700°C

情况. 从图中可以看出, 在室温下, 当测试频率为 1kHz 和 10kHz 时, 介电常数和介电损耗分别为 221 和 210, 0.02 和 0.06. 随着频率的升高, 介电常数有轻微下降, 但介电常数和介电损耗在 1MHz 以下均未出现大的突变. 图 6 为室温下 1kHz 时 700°C 退火所得 SBN 铁电薄膜的电滞回线, 其剩余极化强度 (P_r) 和矫顽场 (E_c) 分别为 $8.17\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $16.9\text{kV}/\text{cm}$. 将有机凝胶法制备的 SBN50 铁电薄膜和 sol-gel 方法制备的 SBN 薄膜的电性能进行对比, 其结果示于表 2. 可见, 以有机凝胶法制备的 SBN 薄膜具有较高的介电常数, 表现了较好的电性能.

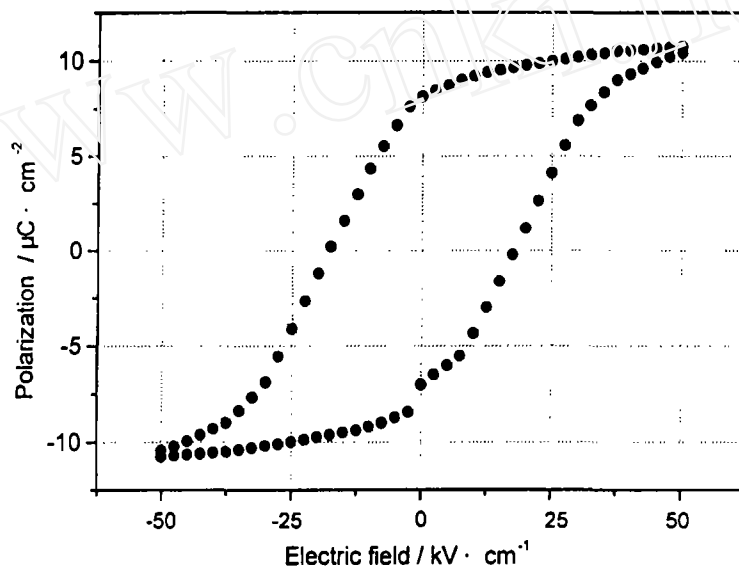


图 6 SBN50 薄膜的电滞回线

Fig. 6 $P-E$ hysteresis loop of SBN50 thin film

表 2 有机凝胶法和 sol-gel 方法制备的 SBN 薄膜的电性能比较

Table 2 Comparison between the electrical properties of SBN thin films obtained by organic gel and sol-gel methods

Reference	Materials	Synthesis methods	ϵ_r	$P_r/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_c/\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$
This work	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Organic gel	221	8.17	16.9
W. Sakamoto ^[4]	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Sol-gel	79	1.9	180
K.Nishio ^[5]	$\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	Sol-gel	—	5.1	1.2

4 结论

采用有机凝胶法, 以柠檬酸和 EDTA 酸为配位剂, 从金属羧酸盐溶胶中制备了钨青铜相 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 铁电薄膜. 计算结果和实验结果均表明, $\text{pH}=8$ 和 EDTA 与金属离子摩尔比为 2:1 时, 可以获得均匀、稳定的 Sr-Ba-Nb 前驱体溶液. 在室温下, 测试频率为 1kHz, 700°C 退火 30min 所得 SBN50 薄膜的介电常数和介电损耗分别是 221 和 0.02, 剩余极化强度 (P_r) 和矫顽场 (E_c) 分别为 8.17 和 $16.9\text{kV}/\text{cm}$, 薄膜表现较好的电性能.

参考文献

- [1] Xu Y. *Ferroelectric Materials and Their applications*. North Holland, Amsterdam, 1991 254.
- [2] Ewbank M D, Neurgaonkar R R, Cory W K, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**: 374-375.
- [3] Neurgaonkar R R, Kalisher M H, Lin T C, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1980, **15**: 1235-1236.
- [4] Sakamoto W, Yogo T, Kikuta K, *et al.* *J. Am. Ceram. soc.*, 1996, **79**: 2283-2288.
- [5] Nishio K, Watanabe Y, Tsuchiya T, *et al.* *J. Sol-gel Sci & Tech.*, 2003, **26**: 245-250.
- [6] Luk C H, Melanie M T, Mak C L, *et al.* *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 1443-1446.
- [7] Lee E J H, Pontes F M, Leite E R, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19**: 1457-1459.
- [8] Zanetti S M, Longo E, Varela J A, *et al.* *Mater. Lett.*, 1997, **31**: 173-178.
- [9] 赵九蓬, 李 垚, 强亮生, 等 (ZHAO Jiu-Peng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, (1): 75-80.
- [10] Christian G D. *Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1986. 226.
- [11] Earl M A. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum Press, 1974, (5): 75.
- [12] Narendar Y, Messing G L. *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 580-582.

Preparation of SBN Thin Films by the Organic Gel Method and the Electrical Properties

ZHAO Jiu-Peng, QIANG Liang-Sheng, ZHANG Lei

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50) thin films were prepared by the organic gel method. The microstructural variation of the gel powders and SBN thin films with annealing temperature was studied by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The differences in the decomposition between Sr-Ba-Nb nitrate precursor solutions with different pH values were investigated. By annealing at 700°C for 2h, polycrystalline SBN thin films with smooth and crack-free surface were derived from the precursor solution with pH=8. Electric properties measurement indicated that the SBN films demonstrated a ferroelectric hysteresis loop. The remanent polarization(P_r) and coercive field (E_c) were 8.17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 16.9kV/cm, respectively.

Key words $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films; organic gel method; electrical properties