

文章编号: 1000-324X(2007)01-0138-05

BaPbO₃ 导电薄膜的制备、结构及性能研究

陆裕东, 王 歆, 庄志强
(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘 要: 以可溶性无机盐为原料, EDTA、柠檬酸、酒石酸为复合螯合剂, 水为溶剂, 采用改进的溶胶-凝胶法制备了无裂纹、晶粒尺寸小且均匀分布的钙钛矿结构的 BaPbO₃ 导电薄膜. 利用 XRD、SEM 和 EDS 表征方法结合薄膜方阻的测定, 具体分析了 Pb/Ba 比和晶粒生长情况对 BaPbO₃ 薄膜导电性能的影响. 实验结果表明: Pb/Ba 比和晶粒生长情况是决定 BaPbO₃ 薄膜导电性的两个主要因素, Pb/Ba 比的上升和晶粒的长大, 都会提高 BaPbO₃ 薄膜的导电性能; 热处理次数对 BaPbO₃ 薄膜方阻的影响与薄膜厚度有关. 在 700°C 下保温 10min 的快速热处理方法, 可以获得钙钛矿结构、薄膜方阻为 $5.86\Omega \cdot \square^{-1}$ 的 BaPbO₃ 薄膜.

关 键 词: BaPbO₃; 陶瓷; 薄膜; sol-gel; 薄膜方阻

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation, Microstructure, and Conductive Properties of BaPbO₃ Thin Films

LU Yu-Dong, WANG Xin, ZHUANG Zhi-Qiang

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Crackfree and small grain size perovskite-type ceramic BaPbO₃ conductive thin films were deposited onto Al₂O₃ substrates by a modified sol-gel method using ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA), citric acid, and tartaric acid as the complex chelate agent. XRD, SEM, and EDS tests, together with resistivity data, show a good correlation among the Pb to Ba ratio, grain size, and sheet resistance. Experimental results demonstrate that BaPbO₃ thin films with homogeneous composition can be prepared by the method mentioned above. Sheet resistance of BaPbO₃ thin films decreases with Pb to Ba ratio or grain size increases. The influence of heat treatment on sheet resistance is related with the thickness of BaPbO₃ thin films. The best electrical properties were obtained upon a rapid thermal anneal (RTA) at 700°C for 10 min. Perovskite BaPbO₃ films with sheet resistance of $5.86\Omega \cdot \square^{-1}$ were derived from 20 spin-coating layers and annealed at 700°C for 10min.

Key words BaPbO₃; ceramic; thin film; sol-gel; sheet resistance

1 引言

BaPbO₃(BPO) 是一种典型的钙钛矿结构陶瓷, 具有导电性能好、化学性能稳定、抗腐蚀等优点^[1]. 有关 BPO 系材料的研究, 早期主要集中在结构及其基本性质方面^[2], 上世纪 80 年代以后, 由于 Bi 掺杂 BPO 高温超导体的发现^[3,4], 使得 BPO 的结

构和性质尤为引人瞩目. 近年来, 对 BPO 在铁电薄膜底电极^[5~7]、边界层电容器^[8]、电池正极防腐材料^[9]等方面的应用, 国内外学者进行了大量的研究, 特别是其在复合材料和薄膜材料方面的应用, 一直是近年来人们研究的焦点. 目前, 国内外主要采用金属醇盐法制备 BPO 导电薄膜, 但是金

收稿日期: 2006-02-17, 收到修改稿日期: 2006-04-04

基金项目: 广东省自然科学基金 (033177); 华南理工大学自然科学基金 (040140)

作者简介: 陆裕东 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: yudonglu@tom.com

通讯联系人: 王 歆. E-mail: g96217@scut.edu.cn

属醇盐法存在原料成本高, 工艺相对复杂等问题, 因此我们发展了一种以可溶性无机盐为原料, 乙二胺四乙酸 (EDTA)、柠檬酸 (CA)、酒石酸 (TA) 为复合螯合剂, 水为溶剂的 sol-gel 制备方法. 为了减少高温下 Pb 的挥发, 同时抑制 BPO 合成过程中其它晶相的生成, 旋涂法成型后的薄膜采用快速热处理^[10](RTA) 工艺制备了钙钛矿型结构、电性能优良的 BPO 导电薄膜. 通过对薄膜显微结构和薄膜电性能的研究, 确定了 BPO 薄膜制备的最佳工艺条件, 并研究了 Pb/Ba 比、晶粒生长等因素对薄膜导电性能的影响.

2 实验

以 Ba(OH)₂·8H₂O(98.0%、化学纯)、Pb(NO₃)₂·3H₂O(99.0%、化学纯) 为原料, EDTA(99.5%、化学纯)、CA(99.5%、化学纯) 和 TA(99.5%、化学纯) 为复合螯合剂, 水为溶剂制备 BPO 前驱液. 90°C 水浴加热、搅拌, 并通过滴加 NH₃·H₂O 控制 pH>7,

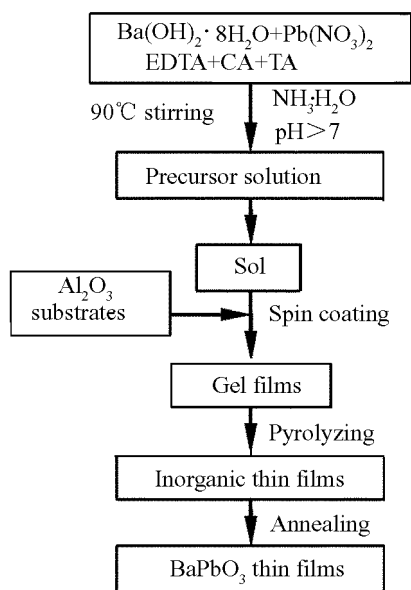


图 1 溶胶 - 凝胶法制备 BPO 薄膜工艺流程图
Fig. 1 Flow chart of preparing BPO thin films by a sol-gel method

前驱液逐渐聚合形成浓度为 0.5~0.6mol/L 的溶胶. 实验采用旋涂法制备 BPO 凝胶膜, 通过控制匀胶速率和匀胶时间, 在 Al₂O₃ 基片上旋涂制备具有一定厚度的 BPO 薄膜. 得到的凝胶膜在 450°C 下热解 5~10min, 反复旋涂和热解以增加膜厚, 膜层用快速热处理法进行退火处理. 试验中具体采用如下三种热处理工艺路线: a) 旋涂法成型 1 次、热解 1 次、随即热处理 1 次, 依次循环; b) 成型 1 次、热

解 1 次, 每 5 或 10 次循环后热处理 1 次; c) 成型 1 次、热解 1 次, 当薄膜达到所需厚度时, 进行 1 次热处理. 得到具有一定厚度的 BPO 导电薄膜, 具体工艺流程如图 1 所示.

采用日本理学公司 D/max-III A 型全自动 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 步长 0.02°, 扫描速度 10°·min⁻¹) 进行 XRD 分析; 薄膜显微结构的表征和薄膜厚度的测定采用 Philip 公司扫描电子显微镜 (SEM); 元素定量分析采用 EDAX 公司的能量谱仪 (EDS); 采用四探针法测量薄膜的电导率.

3 结果和讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 2 是经过一次 RTA 热处理 (c 工艺) 得到的 20 层膜的 XRD 图谱, 从图可以看出, BPO 薄膜结晶较完整, 无择优取向. 除钙钛矿结构 BPO 和 Al₂O₃ 基片衍射峰外, 不存在 Ba₂PbO₄、Ba₄Pb₂O₁₀ 等第二相, 也不存在 Pb 的氧化物相, 但是薄膜中有微量的 BaCO₃ 残余, 这主要是由于高温下的铅挥发引起的化学计量比的失衡.

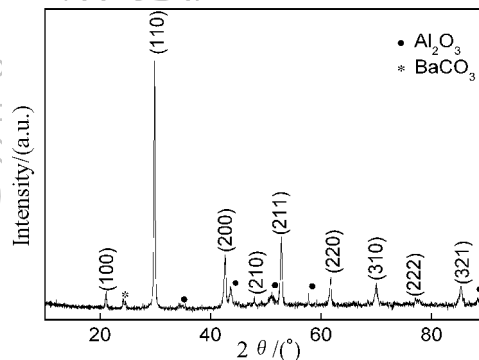


图 2 700 °C、10min 快速热处理的 BPO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of BPO thin film annealed by RTA at 700°C for 10min

3.2 扫描电镜及薄膜 EDS 能谱分析

图 3 是 20 层膜经过 RTA700°C、保温 10min 热处理 (c 工艺) 所得的 BPO 薄膜的表面 SEM 照片, 从图可以看出, 薄膜表面无裂纹、晶粒小且均匀分布, 晶粒平均尺寸约 90nm. 采用 RTA 工艺, 可以有效地防止薄膜微裂纹的产生, 这是由于薄膜中的残留有机物在快速热处理过程中同时分解、挥发, 薄膜中不容易形成微孔的应力集中. 另外, 与金属醇盐法相比, 以水为溶剂减少了 BPO 前驱体溶液中的有机物含量, 减少了在热处理过程中薄膜体积的收缩, 减小了张应力, 因而有效防止了薄膜的开裂.

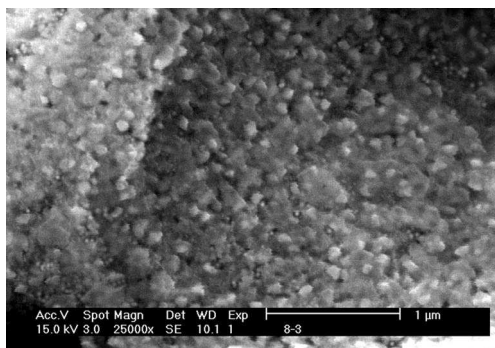


图 3 在 700°C 下经过 10min 快速热处理的 BPO 薄膜表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of BPO thin film annealed by RTA at 700°C for 10min

图 4(a)、(b) 分别是采用 b、c 热处理工艺、在相同条件下经过 4 次热处理 (每 5 层热处理 1 次) 和 1 次热处理的 20 层膜的截面 SEM 照片. 一次热处理所得膜层厚度要比 4 次热处理的厚约 20%. 热处理次数越多, 薄膜在热处理过程中的挥发越大, 最终形成的膜层越薄.

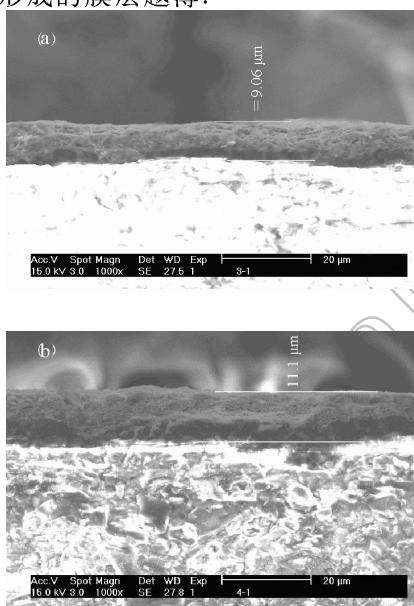


图 4 不同热处理工艺所得薄膜的截面 SEM 照片

Fig. 4 Cross sectional micrographs of BPO thin films with different heat treatment processes

(a) One RTA anneal per 5 spin-coating layers; (b) One RTA anneal per 20 spin-coating layers

图 5(a)、(b) 分别是不同热处理工艺下的 BPO 导电薄膜的 EDS 能谱图, 其中图 5(a) 是经过 20 次旋涂成型和热解循环后、一次热处理 (c 工艺) 所得的 20 层薄膜的 EDS 能谱图; 图 5(b) 是采用 a 工艺路线、经过 5 个循环后所得的 5 层 BPO 薄膜 EDS 分析结果. 图 5(a) 的分析结果显示: BPO 薄膜中 Pb、Ba 元素含量分别为 17.705at% 和 18.032at%(Pb/Ba=0.98/1), Ba 元素的相对含量

较高, 这与 XRD 图谱中发现膜层中除 BPO 相外有微量 BaCO_3 残余的结果一致. 而图 5(b) 的能谱显示: 薄膜中 Pb、Ba 元素含量分别为 17.550at% 和 19.341at%(Pb/Ba=0.91/1), Pb/Ba 比随着热处理次数的增加而进一步降低了. 薄膜中 Pb 的挥发会随着热处理次数的增加而增加, Pb/Ba 比偏离化学计量比, 不利于制备导电性能良好的 BPO 薄膜.

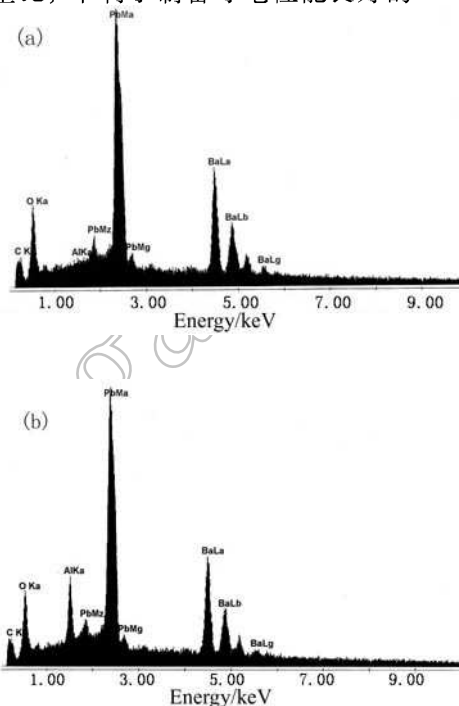


图 5 20 层 BPO 薄膜表面 EDS 能谱图

Fig. 5 EDS patterns of BPO thin films with 20 spin-coating layers

(a) One RTA anneal per 20 spin-coating layers; (b)

One RTA anneal per 5 spin-coating layers

3.3 BPO 薄膜的导电性能

BPO 薄膜具有很高的导电率, 实验中采用四探针法测定其电阻率, 薄膜厚度通过薄膜截面 SEM 测定.

图 6 是采用 a 热处理工艺、在其他条件相同、改变薄膜热处理时间的情况下, 薄膜方阻随薄膜厚度的变化曲线. 在薄膜厚度较小时, 保温时间越长, 薄膜方阻越高, 这与热处理过程中的 Pb 挥发有关. 相关的实验研究证明: BPO 材料的电阻率会随着 Pb/Ba 比的下降而上升^[11]. 保温时间越长, 薄膜中的 Pb 挥发越严重, Pb/Ba 比的下降, 导致薄膜方阻的上升. 随着薄膜厚度的增加, BPO 薄膜方阻逐渐下降, 而不同保温时间对 BPO 薄膜方阻的影响逐渐减小, 当薄膜厚度 $>3\mu\text{m}$ 左右时, 10、20、30min 保温的 BPO 薄膜方阻基本相同. 随着膜层厚度的增加, 保温时间的延长虽然会引起 Pb/Ba 比

的下降,但同时 BPO 晶粒也会随着保温时间的延长而不断长大、结晶趋于完整. 晶粒的长大,减少了薄膜中电阻率相对较高的晶界相,使薄膜电阻率减小.

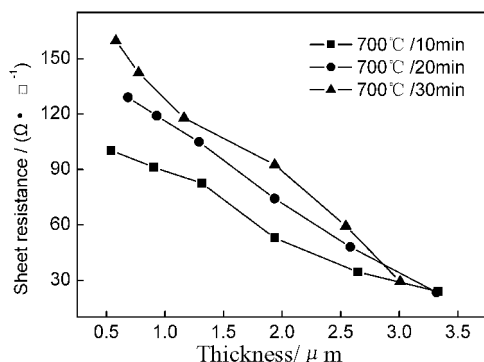


图 6 700°C、10~30min RTA 热处理所得薄膜的方阻随着薄膜厚度的变化曲线

Fig. 6 Thickness dependence of sheet resistance for BPO thin films annealed at 700°C for 10, 20 and 30min respectively

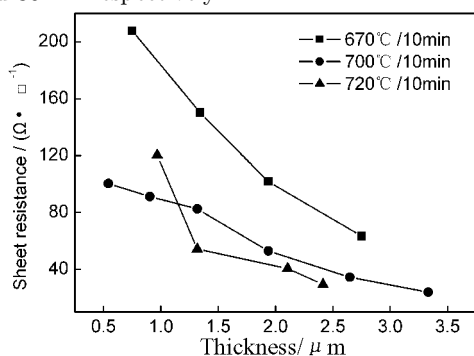


图 7 670~700°C、10min RTA 热处理所得薄膜的方阻随着薄膜厚度的变化曲线

Fig. 7 Thickness dependence of sheet resistance for BPO thin films annealed at 670, 700 and 720°C for 10min respectively

因此,保温时间同时影响到薄膜中的 Pb/Ba 比和晶粒的大小,前者使得薄膜的电阻率上升,而后者使薄膜电阻率下降,两者的综合作用,产生了上述的实验现象. 对于膜层较薄的情况, Pb/Ba 比失衡对薄膜导电性能和结晶的完整性都有较大的影响,因此宜采用在 700°C 下保温 10min 的 RTA 热

处理方法.

图 7 是不同 RTA 热处理温度下,薄膜方阻随薄膜厚度的变化曲线. 结晶良好的 BPO 薄膜显黑色, 670°C 的热处理温度较低,薄膜显深褐色,薄膜尚未完全形成 BPO 相,制备的 BPO 薄膜方阻相对较大. 在膜层较薄的情况下,由于 720°C 的热处理温度较高,较薄的膜层受 Pb 挥发的影响较大,因此薄膜方阻相对较大,同时随膜层厚度的增加而急剧下降;当膜层达到一定厚度后,薄膜方阻变化逐渐趋于平缓. 在 700°C 下保温 10min 的热处理条件下,薄膜方阻随薄膜厚度的增加而逐渐减小,其变化比较平缓. 由此,我们确定 BPO 薄膜的最佳 RTA 热处理制度为 700°C 下保温 10min.

表 1 为每旋涂 5、10 和 20 层 BPO 凝胶膜后热处理一次、所得的薄膜方阻值的对比. 经过 1、2、4 次热处理所得的 20 层膜,其薄膜方阻随着热处理次数的增加而上升. 从其 EDS 能谱图(图 5)的分析来看, 700°C 热处理 5 次的薄膜中 Pb 的挥发要明显大于 1 次热处理的薄膜. Pb/Ba 比随着热处理次数的增加而下降,使得薄膜方阻随之增大. 同时,热处理次数的增加,造成薄膜厚度的减小,而薄膜厚度的减小,同样也会引起薄膜方阻的增大. 对于 1 次热处理和 2 次热处理所得的 10 层薄膜,其变化规律与 20 层膜的情况相同,但 1、2 次热处理的薄膜方阻值相差较大,这主要是与膜层的厚度有关. 10 层膜的情况下,由于薄膜厚度较小, Pb 的挥发严重影响整个膜层的 Pb/Ba 比,导致相同的膜层薄膜方阻相差很大;而对于 20 层膜,由于膜层较厚,多次热处理只对膜层表面的 Pb/Ba 比影响较大,而对与基片接触的内部膜层影响相对较小,使得 2 次和 4 次热处理情况下的薄膜方阻相差减小.

因此,在膜层较薄的情况下,采用一次热处理的方式要比多次热处理方式好,但是当膜层较厚时,热处理次数对薄膜方阻的影响不明显. 本研究中所获得的 BPO 膜的最佳方阻为 $5.86\Omega\cdot\Box^{-1}$ (如表 1 所示).

表 1 不同的热处理工艺对薄膜方阻的影响

Table 1 Influence of heat treatment on sheet resistance of BPO thin films

Heat treatment	Sheet resistance/ $\Omega\cdot\Box^{-1}$			
	5 layers	10 layers	15 layers	20 layers
One RTA anneal per 5 spin-coating layers	87.47	30.69	12.80	8.83
One RTA anneal per 10 spin-coating layers		17.12		8.62
One RTA anneal per 20 spin-coating layers				5.86

4 结论

1. 以可溶性无机盐为原料, EDTA、CA、TA 为复合螯合剂, 水为溶剂, 采用改进的 sol-gel 方法制备了无裂纹、晶粒尺寸小且均匀的钙钛矿结构 BPO 导电薄膜.

2. Pb/Ba 比和晶粒生长情况是决定 BPO 薄膜导电性的两个主要因素, Pb/Ba 比的上升和晶粒的长大, 都会提高 BPO 薄膜的导电性能.

3. 采用 RTA700°C、保温 10min 的热处理方法, 可以获得导电性能最佳的 BPO 薄膜.

4. 热处理次数对 BPO 薄膜方阻的影响与薄膜厚度有关, 膜层较薄时, 对膜进行一次热处理要比多次热处理方式更能获得导电率高的材料; 膜层较厚时, 热处理次数对薄膜方阻的影响不明显.

参考文献

[1] 王 歆, 陆裕东, 庄志强 (WANG Xin, *et al.*). 材料导报 (ma-

terials Review), 2005, **19** (7): 24–28.

[2] Shannon R D, Bierstedt P E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, **11** (53): 635–636.

[3] Sleight A W, Gillson J L, Bierstedt P E. *Solid State Commun.*, 1975, **17** (1): 27–28.

[4] Cava R J, Batlogg B, Karjewski J J, *et al.* *Nature*, 1988, **336** (6196): 814–817.

[5] Luo Y R, Wu J M. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (22): 3669–3671.

[6] Liang C S, Wu J M, Chang M C. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (4): 3624–3626.

[7] Luo Y R, Wu J M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42** (1): 242–246.

[8] Hiremath B V, Newnham R E, Cross L E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (11): 2953–2958.

[9] Kao W H, Haberrichter S L, Bullock K R. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139** (11): L105–L107.

[10] 刘远良, 杜丕一, 翁文剑, 等 (LIU Yuan-Liang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 151–157.

[11] 陆裕东, 王 歆, 庄志强 (LU Yudong, *et al.*). 稀有金属 (Chinese Journal of Rare Earth), 2005, **29** (5): 643–646.