

四方相 BaTiO_3 薄膜的自组装制备与表征

谈国强, 刘剑, 苗鸿雁, 贺中亮, 夏傲

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

摘要: 以 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3BO_3 为主要原料, 采用自组装单层膜(SAMs)技术, 以三氯十八烷基硅烷(octadecyl-trichloro-silane, OTS)为模版, 在玻璃基片上制备了四方相钛酸钡晶态薄膜。改性基板的亲水性测定与原子力显微镜(AFM)测试表明, 紫外光照射使基板由疏水转变为亲水, 能够对 OTS-SAM 起到修饰作用。金相显微镜观察结果显示, OTS 单分子膜指导沉积的薄膜样品表面均匀, 表明 OTS-SAM 对钛酸钡薄膜的沉积具有诱导作用; X 射线衍射(XRD)与扫描电镜(SEM)表征显示, 空气中 600°C 下保温 2h 实现了薄膜由非晶态向四方相 BaTiO_3 晶态薄膜的转化过程, 制备的钛酸钡薄膜在基板表面呈纳米线状生长, 线长约在 500 ~ 1000nm 之间, 相互连接的晶粒大小约为 100nm。文章同时对自组装单层膜和钛酸钡薄膜的形成机理进行了探讨。

关键词: 自组装单层膜; 钛酸钡; 薄膜; 形成机理

中图分类号: TB43; TQ132

文献标识码: A

Preparation and Characterization of Tetragonal BaTiO_3 Thin Film with Self-assembled Monolayers Technique

TAN Guo-Qiang, LIU Jian, MIAO Hong-Yan, HE Zhong-Liang, XIA Ao

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

Abstract: Self-assembled monolayers (SAMs) technique based on traditional liquid phase deposition and bio-inspired theory is one of the most promising processes for preparing inorganic thin films. Using octadecyl-trichloro-silane (OTS) as stencil, tetragonal BaTiO_3 thin film was successfully prepared on glass wafers in the solution consisting of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and H_3BO_3 with SAMs technique. Hydrophilic characteristic mensuration of glass wafers and photographs of atomic force microscopy (AFM) indicate that the hydrophobe substrate changes into hydrophile by UV irradiation, and a modification of OTS-SAM is changed by UV light. Photographs of metallographic microscope indicate that the surface of BaTiO_3 thin film deposited on OTS-SAM is smooth and homogeneous, and an induction of BaTiO_3 thin film deposition is directed by OTS-SAM. X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) results show that the BaTiO_3 thin film with well-crystalline tetragonal phase is successfully prepared after annealing at 600°C in air for 2h. BaTiO_3 thin film grows on glass substrate with a rod-like morphology, the length of the nanowire is in the range from 500nm to 1000nm, which is composed of nanosized grains of around 100nm. The formation mechanism of OTS-SAM and BaTiO_3 thin film is carefully discussed.

Key words: self-assembled monolayers; BaTiO_3 ; thin film; formation mechanism

钛酸钡薄膜在光电光导器件、动态存储器(DRAM)、薄膜存储器、电光调制器、场致发射显示器等有广泛应用, 其中高频率运作的钛酸钡薄膜电光调制器显示超过 40GHz 的频率^[1]; 刘爱青等利用钛

酸钡薄膜替代金属-氧化物-硅(MOS)结构的 SiO_2 材料, 对其场发射特性进行了探索, 发现在 3V 左右的低电压下可以获得场发射^[2]。另外, 钛酸钡薄膜与超导薄膜相结合, 发展了铁电超导器件^[3]。

自组装单层膜 (self-assembled monolayers) 技术 (简称 SAMs 技术) 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的分子组装层. 由于 SAMs 技术利用有机分子在溶液中 (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形成超薄有机膜, 因此它具有原位自发形成、成键有序排列、缺陷少、结合力强、呈“结晶态”等特点. 目前, 利用 SAMs 技术诱导制备无机材料的主要研究方向包括: 无机结构材料 (水合醋酸钙、碳酸钙材料^[4-5]) 的仿生合成; 生物医学功能材料 (羟基磷灰石^[6]) 的仿生合成; 功能陶瓷材料 (FeOOH ^[7-8]、 CdS ^[9]、 TiO_2 ^[10-13]、 ZrO_2 ^[14]、 SrTiO_3 ^[15-16]、 ZnO ^[17-19]、 SnO_2 ^[20]) 等. 当前 BaTiO_3 薄膜的制备工艺主要集中在喷雾热分解法^[21-22]、溶胶-凝胶法^[23-24]、化学气相沉积^[25-26]、电泳沉积技术^[27]等, 但是这些 BaTiO_3 薄膜的前期制备工艺通常需要复杂的设备、真空高温制备条件, 不能实现工艺简单、节约能源及环境友好的目标. 应用 SAMs 技术沉积无机薄膜都是在低于 100°C 的水溶液中制备, 同时制备出的薄膜材料具有结构均一致密、厚度和形态可控等优点. 另外采用 SAMs 技术制备沉积无机薄膜可以实现薄膜制备的微观图案化^[10,15], 对小型器件的制备有着重要的现实意义. 本实验采用 SAMs 技术, 在三氯十八烷基硅烷模版上制备了 BaTiO_3 晶态薄膜.

1 实验部分

1.1 实验过程

首先将玻璃基片分别置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10min, 干燥后的洁净基片在配置有低压汞灯的光表面处理机 (PL16-110, Sen Lights Corporation, Japan) 中照射 30min 后浸泡于甲苯-OTS (98%, WESLEY STREET OLD GLOSSOP, DERBYS, SK13 7RY) 混合溶液中, N_2 吹干后将附着有 OTS-SAM 的基片在 120°C 下烘烤 5min, 然后再将基片进行紫外照射, 最后将处理过的基片放入预先配置

好的由 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯, 天津市天大化工实验厂)、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (化学纯, 上海三爱思试剂有限公司)、 H_3BO_3 (分析纯, 天津市化学试剂三厂) 组成的薄膜前驱溶液中, 沉积温度控制在 50°C , 沉积时间控制在 4~8h, 600°C 下煅烧 2h.

1.2 测试与表征

采用接触角仪 (Contact Angle Meter, SL200B, Solon Tech. (Shanghai) Inc., Ltd. Shanghai) 对前期处理的基片进行表面润湿性测定. 采用原子力显微镜 (AFM, 400-SPI3800N, SPA, Japan) 对 OTS-SAM 表面形貌进行观察. 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. 采用扫描电镜 (SEM, JSM6460, JEOL, Japan) 和金相显微镜 (CM-55E, Shanghai Changfang Optical Instrument Co. Ltd, Shanghai) 对薄膜表面微观形貌进行观察.

2 结果与讨论

2.1 OTS-SAM 的紫外光修饰及对薄膜沉积的影响

基板在甲苯-OTS 溶液中浸泡时间与基板接触角的关系如图 1 所示. 随着浸泡时间的延长, 基板对蒸馏水的接触角呈明显上升趋势 (图 1(a)), 特别是在起初的 30s 内, 接触角由 1s 时的 48.85° 迅速跃迁到 30s 时的 104.02° (图 1(b)), 浸泡时间超过 30s, 接触角增长的趋势逐渐缓和, 在浸泡时间为 20min 时达到最大值 108.77° , 整个水滴“站立”在基板表面 (图 2(a)). 由 OTS 的分子式 $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 可知, OTS 单分子与基板表面羟基水解脱 Cl, 并缩合在一起, 形成一个末端带有一 CH_3 的单分子层, 紧密地聚结在基板表面, 因 $-\text{CH}_3$ 是典型的憎水基团, 故蒸馏水不能润湿基板. OTS-SAM 在玻璃基板表面形成机理如图 3(a) 所示. 在浸泡起初的 30s 内, 大量的 OTS 单分子在基板表面迅速集结, 使得接触角瞬间激增; 由于 OTS 单分子已经基本覆盖基板表面, 所以浸泡时间超过 30s 后, 接触角增长趋势不再明显.

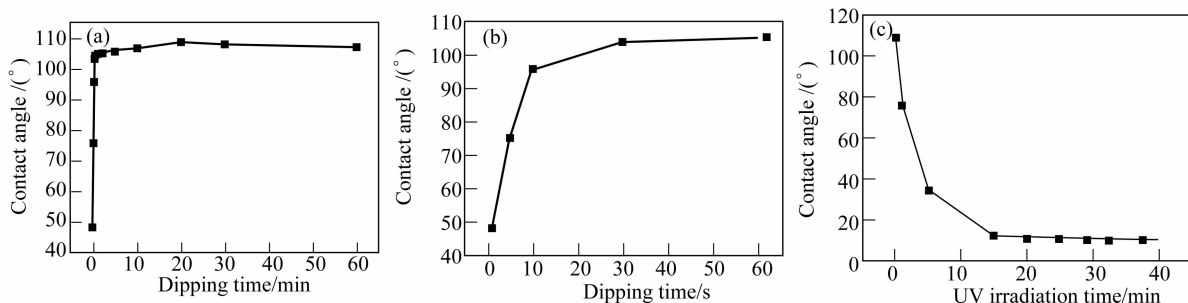


图1 基板接触角与浸泡时间和紫外照射时间关系图

Fig.1 Relationship of contact angle with substrate dipping time and UV irradiation time

Relationship between contact angle and whole dipping time (a); Relationship between contact angle and dipping time of first 60s (b); Relationship between contact angle and UV irradiation time (c)

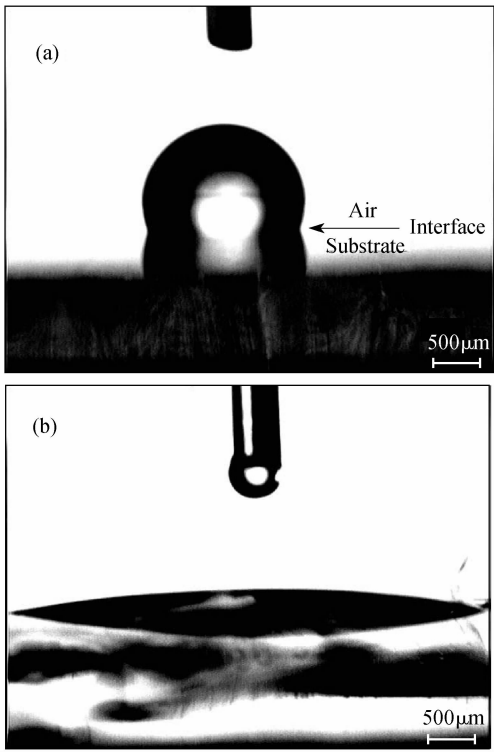


图 2 基板对蒸馏水的接触角变化图
Fig. 2 Contact angle photographs of glass wafers
Dipping time of 20min (a) and UV irradiation time of 30min (b)

对浸泡时间为 20min 的基板进行原子力显微镜测试, 如图 4(a) 所示, 基板表面平整光滑、均匀平坦、无明显的缺陷存在, 与玻璃表面相似。

选择最佳浸泡时间 20min, 对其进行紫外光照射, 紫外照射时间与接触角变化关系如图 1(c) 所示。基板接触角随着照射时间的增长呈下降趋势, 在起初的 15min 内, 下降趋势尤为明显, 照射 15min 时接触角骤降到 12.34°。随着照射时间的延长, 接触角下降趋势逐渐平缓, 照射时间为 30min 时, 蒸馏水对基板的接触角达到最小值 10.24°, 整个水滴“平躺”在基板表面(图 2(b))。高能量的紫外光使得 Si—C 键断裂形成不稳定的产物, 随后单层膜表面裸露的 Si 原子立即与溶液中的一 OH 结合, 生成极性功能化的硅烷醇(Si—OH) 组群。由于单分子层末端转变为亲水基团—OH, 故蒸馏水能够在基板上平铺, 形成机理如图 3(b) 所示。在紫外照射初期的 15min 内, 高能量的紫外光使得大部分 Si—C 键断裂, 致使接触角下降趋势明显, 残余少量的 Si—C 键影响后期照射过程中接触角的下降趋势缓慢。对紫外照射 30min 的基板进行原子力显微镜测试, 如图 4(b) 所示, 基板表面粗糙度明显增大, 而且呈现规律的锯齿条纹状, 与紫外照射前图片相比, 有明显的断裂痕迹存在, 说明紫外光确实能够对 OTS-SAM 起到修饰作用。

通过 OTS-SAM 处理后的基片具有极强的亲水

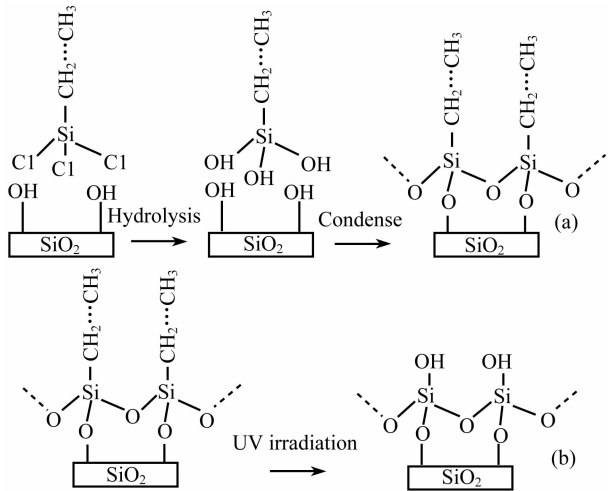


图 3 OTS-SAM 在玻璃基板表面形成机理示意图
Fig. 3 Schematic drawing of OTS-SAM formation processes on glass wafer
Hydrolysis and condense of OTS (a) ; UV irradiation on OTS-SAM (b)

性, 使得薄膜前驱液能够在基板表面充分地润湿, 有利于陶瓷先驱粒子在基板表面的吸附与生长。沉积后的薄膜在金相显微镜下观察(图 5(b)), 其表面平整、光滑、均一, 无明显的缺陷存在; 与普通玻璃基片沉积出来的效果不同(图 5(a)), 大颗粒在薄膜表面堆积, 异常长大现象严重, 而且颗粒生长不均匀。表征结果证明, OTS 自组装单层膜对 BaTiO₃ 薄膜的沉积具有积极的指导作用。

2.2 BaTiO₃ 薄膜的 XRD 与 SEM 表征

图 6 为采用 OTS-SAM 处理后的基片在 50℃ 的薄膜前驱液中沉积 6h 后所得样品的 XRD 图谱。未经煅烧的 50℃ 沉积的薄膜, 无明显衍射峰出现。由于初始沉积得到的薄膜处于一种无定形组织的非晶态或是向晶态转化的中间状态, 不存在完整晶相结构, 结晶性差。600℃ 下煅烧 2h 后薄膜在 (110)、(111)、(200) 晶面上都出现了明显的衍射峰, 与 JCPDS 标准卡片相比较, 样品特征峰与四方相 BaTiO₃ 标准衍射峰(Tetragonal, P4mm(99), $a = 0.3994\text{nm}$, $b = 0.3994\text{nm}$, $c = 0.4038\text{nm}$, $a = b \neq c$) 几乎一致, 并且衍射峰尖锐, 结晶良好, 无明显的其它杂质, 表明所得的薄膜为高纯四方相 BaTiO₃ 晶态薄膜。煅烧前后的 XRD 图谱比较说明, 薄膜在 600℃ 下保温 2h 实现了 BaTiO₃ 薄膜由非晶态向晶态的转化过程。

如图 7 所示, 具有超亲水性的基板在 50℃ 条件下沉积到薄膜前驱液中 6h, 600℃ 煅烧 2h 后, 薄膜已完全覆盖整个基板表面。可以发现在温和的前驱反应溶液中, 反应生成的 BaTiO₃ 会在基板表面自组装成线状聚集体, 制备的薄膜是在基板表面成线状生长, 线长大约在 500 ~ 1000nm 之间, 纳米线由部分晶粒连接组成, 晶粒大小在 100nm 左右。OTS-SAM

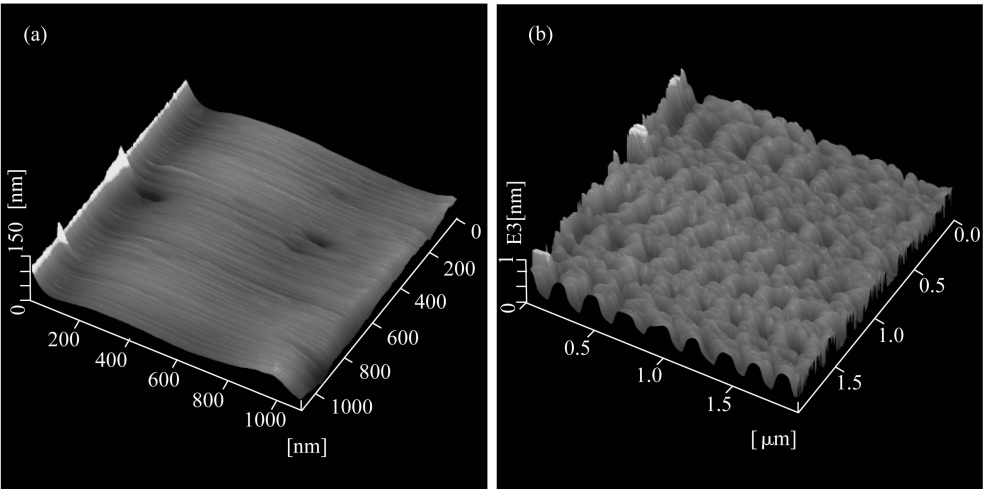


图 4 玻璃基板表面 OTS-SAM 的 AFM 照片
Fig. 4 AFM photographs of glass wafers covered with OTS-SAM
Dipping time of 20min (a) ; UV irradiation time of 30min (b)

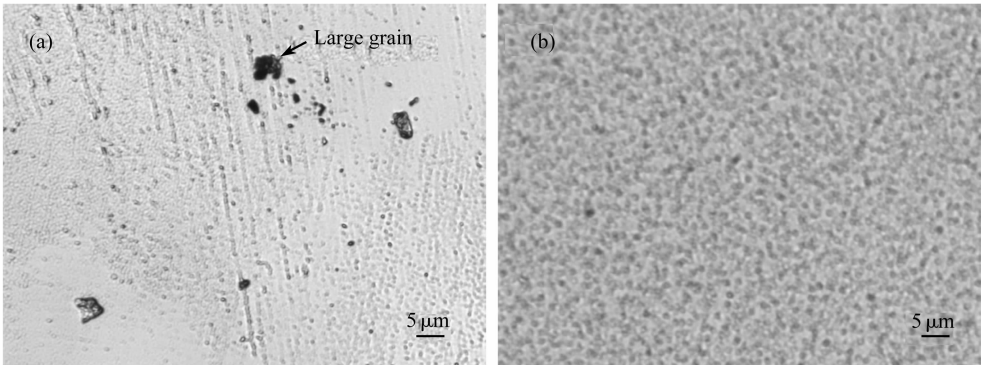


图 5 沉积薄膜样品的金相显微镜照片
Fig. 5 Metallographic microscope photographs of BaTiO₃ thin film deposited on different substrates
Normal glass wafer (a) and on OTS-SAM (b)

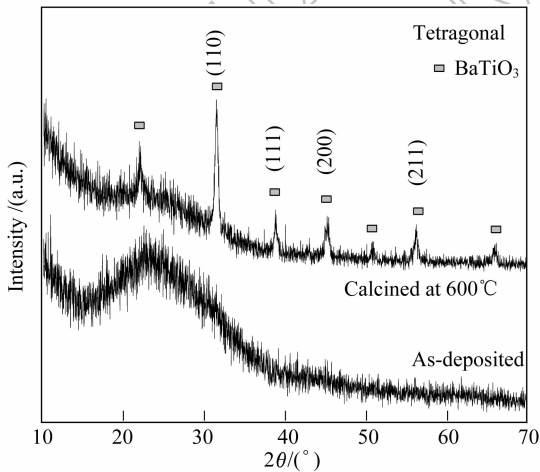


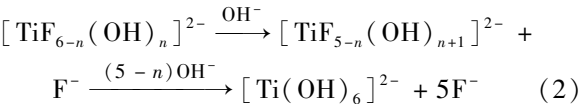
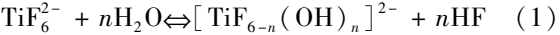
图 6 OTS-SAM 诱导沉积所得 BaTiO₃ 薄膜样品的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of BaTiO₃ thin film deposited on OTS-SAM

处理后的基板表面呈现大量带负电电荷的—OH 基团，在静电力的作用下会吸附前驱液中的 Ba²⁺ 离子，从而使得以 Ba²⁺ 离子为末端基团的基板进一步吸附

(NH₄)₂TiF₆ 水解产物 [TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻，呈现一个 Ba²⁺ 离子与 [TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻ 离子不断吸附的薄膜定向过程。为了降低整个体系的能量，在静电力的诱导下，BaTiO₃ 薄膜最终会自组装为稳定的、具有规则外形的纳米线聚集体。

2.3 BaTiO₃ 薄膜的形成机理

(NH₄)₂TiF₆水解: (NH₄)₂TiF₆ 在水溶液中解离的 TiF₆²⁻ 处于一个相对稳定的状态，部分少量的 TiF₆²⁻ 会与 H₂O 发生水解反应，生成 [TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻ 络合离子，在水溶液中相对稳定存在。



H₃BO₃ 溶液与 (NH₄)₂TiF₆ 水解产生的 HF 发生反应生成 BF₄⁻，不断地消耗前驱溶液中的 F⁻。作为水解反应 F⁻ 消耗剂的 H₃BO₃ 的加入，会促使

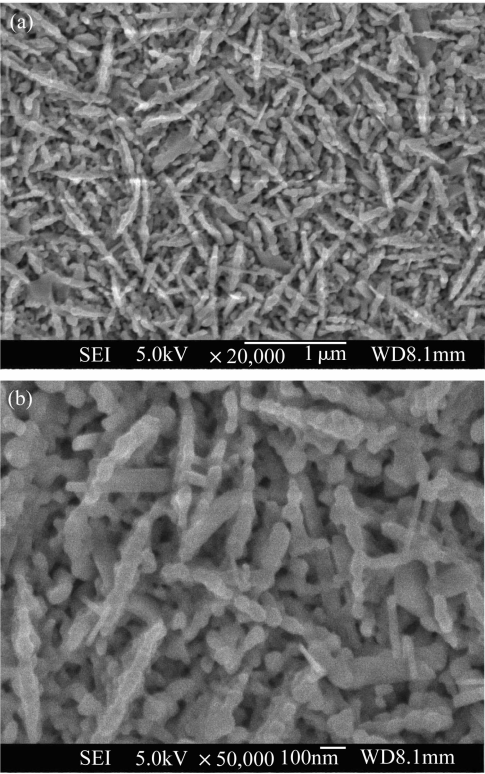
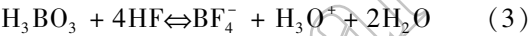


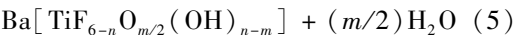
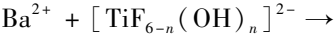
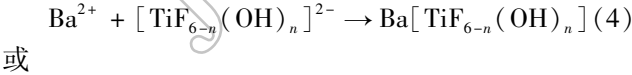
图7 OTS-SAM 诱导沉积所得 BaTiO₃ 薄膜样品的 SEM 照片
Fig.7 SEM photographs of BaTiO₃ thin film deposited on OTS-SAM

(a) (b) are different magnification images

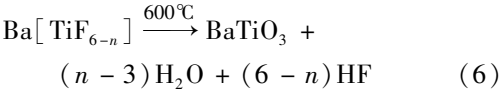
(NH₄)₂TiF₆ 水解反应进一步向右进行.



BaTiO₃ 薄膜先驱体的生成:反应前驱液中 F⁻ 大量被消耗,促使 (NH₄)₂TiF₆ 不断水解,使得薄膜前驱液中 [TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻ 的含量不断增加. Ba²⁺ 与 [TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻ 在静电力的诱导下,会在基板表面不断地吸附,以 Ba[TiF_{6-n}(OH)_n] 或 Ba[TiF_{6-n}O_{m/2}(OH)_{n-m}] 的形式在基板表面生长.



BaTiO₃ 薄膜先驱体晶化:基板表面生长的先驱体在空气气氛中,600℃ 条件下煅烧会脱水脱氟,实现了 BaTiO₃ 薄膜由非晶态向晶态的转化过程.



4 结论

以分析纯的 Ba(NO₃)₂ 和 H₃BO₃、化学纯的 (NH₄)₂TiF₆ 为主要起始反应物,采用自组装单层膜技

术与液相沉积技术相结合,在沉积温度为 50℃,沉积时间为 4 ~ 8h,煅烧温度为 600℃ 的条件下,在 OTS-SAM 表面沉积制备了纳米晶态 BaTiO₃ 薄膜.

1) 紫外光照射对 OTS 单层膜具有很强的修饰作用,实现了基板表面浸润性在超疏水与超亲水之间的相互转换. OTS-SAM 能够诱导 BaTiO₃ 薄膜在基板表面均匀定向生长.

2) 600℃ 煅烧 2h,实现了 BaTiO₃ 薄膜由非晶态向晶态的转化.

3) 沉积的 BaTiO₃ 薄膜微观形貌呈现规则的纳米线聚集体,线长约在 500 ~ 1000nm 之间,纳米线由部分晶粒连接组成,晶粒大小约为 100nm.

参考文献:

[1] Tang Pingsheng, Towner D J, Hamano T, et al. *Optical Society of America*, 2004, **12**(24):5962-5967.

[2] 刘爱青,元光,顾长志. *真空电子技术*, 2006, **11**(1):41-43.

[3] Schilling A, Bowman R M, Catalan G, et al. *Nano Letters*, 2007, **7**(12): 3787-3791.

[4] Han Yong-jin, Joanna A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(14): 4032-4033.

[5] Aizenberg J, Black A J, Whitesides G M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**(18): 4500-4509.

[6] Qing L, Jiang D, Francis K M, et al. *Biomaterials*, 2002, **23**(15): 3103-3111.

[7] Peter C R, Brian D M, Laurie L W, et al. *Langmuir*, 1995, **11**(1): 318-326.

[8] Peter C R, Barbara J T, Laurie L W, et al. *Langmuir*, 1994, **10**(3): 619-622.

[9] Peter C R, Susan B B. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(1): 43-53.

[10] Masuda Y, Jinbo Y, Yonezawa T, et al. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(3): 1236-1241.

[11] Niesen Thomas P, Bill Joachim, Aldinger Fritz. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5): 1552-1559.

[12] Gao Yanfeng, Masuda Yoshitake, Koumoto Kunihito. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(6): 1062-1067.

[13] Koumoto K, Seo S, Sugiyama T, et al. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(9):2305-2309.

[14] Ridley K A, Just K-P, Schreiber F. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**(12): 2706-2713.

[15] Gao Yanfeng, Masuda Yoshitake, Yonezawa Tetsu, et al. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(12): 5006-5014.

[16] Gao Yanfeng, Masuda Yoshitake, Koumoto Kunihito. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(12): 2399-2410.

[17] Turgeman R, Gershevit O, Palchik O, et al. *Crystal Growth & Design*, 2004, **4**(1): 169-175.

[18] Saito Noriko, Haneda Hajime, Seo Won-Seon, et al. *Langmuir*, 2001, **17**(5): 1461-1469.

[19] Lee Jae-Young, Yin Dehui, Horiuchi Shin. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(22): 5498-5503.

[20] Naoto S, Yoshitake M, Tetsu Y. *Langmuir*, 2002, **18**(26): 10379-10385.

[21] 武光明,朱 江.北京石油化工学院学报, 2003, **11**(1): 5-8.

[22] Golego Nickolay, Studenikin S A, Cocivera Michael. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(7): 2000-2005.

[23] 李纪标,施民梅,杨美丽,等.电子显微学报, 2004, **23**(4): 432.

[24] Day V W, Eberspacher T A, Klemperer W G, *et al.* *Chem. Mater.*, 1995, **7**(9): 1607-1608.

[25] Gill D M, Block B A, Conrad C W, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(20): 2968-2970.

[26] Deborah A Neumayer, Daniel B Studebaker, Bruce J Hinds, *et al.* *Chem. Mater.*, 1994, **6**(7): 878-880.

[27] 马亚鲁,孙小兵,王彦起,等.硅酸盐通报, 2002, **21**(6): 13-16.

科技动态

基于金属氧化物薄膜的电阻式非挥发性随机存储器

电脉冲触发的可逆电阻开关效应(resistive switching)的电阻式随机存储器(ReRAM)是下一代高速高密度非挥发性随机存储器的强有力的竞争者之一. ReRAM 具有制备工艺简单,读写速度快,存储密度高,非挥发性以及与硅集成电路工艺兼容性好等优势,与其他形式的存储器相比具有非常明显的优势和十分巨大的应用潜力.

ReRAM 存储器的结构十分简单,为两层金属薄膜中间夹一层绝缘层的三明治结构,中间的绝缘层一般为金属氧化物薄膜.当在这样的 ReRAM 存储器两端施加一个电压脉冲时,根据脉冲的高度、宽度和极性,ReRAM 器件中绝缘层的电阻率可以发生几个数量级的可逆变化,即 ReRAM 的电阻可在高阻态和低阻态之间发生可控可逆的变化,这就是所谓的电阻开关特性(resistive switching).利用这种电阻开关变化特性可以制作理想的存储器.首先,ReRAM 的电阻转换过程非常快(纳秒级),因此 ReRAM 可以用作高速 RAM.其次,如果不施加电压,ReRAM 的电阻特性可以在很长的时间内保持其状态不变(~10 年),因此 ReRAM 是一种非挥发性存储器,除了读取以及存储周期外,ReRAM 几乎没有能耗.第三,ReRAM 的尺寸可以小至光刻技术的特征线宽,因此其尺寸比其他存储器如磁存储器(MRAM)、MOS 存储器的小得多,所以存储密度可以比其它 RAM 高 1 到 2 个数量级,而且 ReRAM 可以实现多层堆积结构,因此可进一步提高存储密度.第四,ReRAM 制作工艺简单,不需要常规 RAM 器件过程中涉及的掺杂工艺及导电类型控制工艺,而且制作工艺与硅集成电路工艺的兼容性很高.

综上所述,ReRAM 集聚了下一代随机存储器的多个优点,是一种非常具有应用前景的非挥发性随机动态存储器.基于目前世界市场对非挥发性随机存储器的巨大需求,ReRAM 的潜在应用前景非常可观.近年来国外不少研究单位和企业均已经注意到 ReRAM,并开展了相关研究.2008 年度在北京召开的香山科学会议第 326 次学术讨论会上,与会专家认为我国应着重从以下两个方向开展 ReRAM 研究,一方面要加强基础性研究,阐明电致电阻效应的机理,正确评估其性能极限和适用范围;一方面要开展器件研究,以产品为导向,重点研究器件化过程中所涉及的核心基础与技术问题,力争获得知识产权,以此推动基础性研究的深入.我们认为,如果能够彻底弄清电子开关特性的产生机制,优化 ReRAM 器件的结构、材料组分和制作工艺,那么基于金属氧化物的 ReRAM 器件有望在下一代高速非挥发性随机存储器领域中占据相当重要的地位.

季振国 研究员

(杭州电子科技大学 电子信息学院; 浙江大学 硅材料国家重点实验室)