

Sol gel 法制备 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ 薄膜 及升温速度对形貌的影响*

何琴玉¹, 张进修²

(1. 华南师范大学物理学系, 广东 广州 510631;

2. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘要: 用溶胶—凝胶法制备了光滑的 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (以下称 BCST) 薄膜。研究了热处理的升温速率和处理温度对薄膜形貌的影响。SEM 测试结果表明快速升温 and 低温 (刚高出成晶温度) 有利于获得好质量的 BCST 薄膜。

关键词: $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (BCST) 薄膜; 形貌; 成晶

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 04-0034-03

BaTiO_3 (以下称 BT) 基的薄膜由于其光学器件和微电子装置方面的广泛应用而引起越来越多的关注^[1-3]。为了获得高介电常数的器件, 已有许多关于制备 BaTiO_3 基薄膜工作^[4]。这些工作包括在 BT 基中掺杂和采取优化的工艺流程。大体上, 掺入大体积的二价离子 (如 Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 等) 或四价离子 (如 Sn^{4+} , Zr^{4+} 等) 来改变 BT 的居里温度和弥散性能来获得各种不同的性能。另一方面, 溶胶凝胶法在制备高质量和大面积的薄膜方面取得了很大的成功, 因而被用于制备薄膜。在本工作中, 第一次用溶胶凝胶法制备了 BCST 薄膜, 同时研究热处理时加热速率对薄膜形貌的影响。利用 TG/DTG (Perkin Elmer DTA 1700, USA) 和 DSC (USA) 仪器分析薄膜的成晶情况; 利用 SEM (Hitachi, Japan) 考察薄膜的形貌。

1 实验

样品 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (以下称 BCST) 按图 1 所示的流程图来制备。 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (AR)、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (AR)、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (AR)、十二月桂酸锡 ($\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Sn}$, AR) 是前驱物。 $\varphi=36\%$ 醋酸和无水乙醇作为溶剂, 而乙炔丙酮作为稳定剂。溶液的 pH 值用冰醋酸调节到 3~4。最后溶液浓度为 0.6 mol/L 。溶液滴到洗净的 Si (111) 基片上, 通过甩膜机均匀甩开。甩膜的转速为 3000 r/min , 每次 30 min, 然后在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 烘去有机溶剂。重复甩膜和烘干

的工艺过程以获得所需的膜的厚度。在甩膜过程中溶胶由于与空气中的湿气的相互作用而变成凝胶。

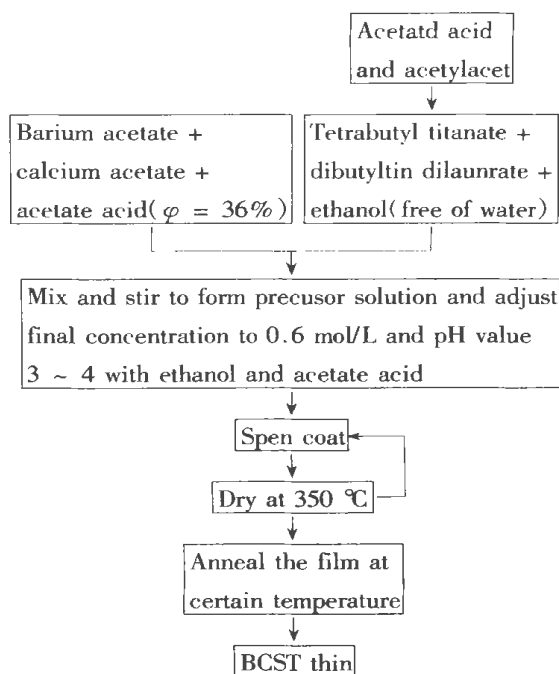


图 1 BCST 薄膜的制备流程

Fig. 1 Preparation procedures of BCST thin film

为了研究前驱物的分解过程, 提高溶胶的浓度后制备成凝胶, 然后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 3 d, 磨碎后做 TG/DTA 和 DSC 测试 (温度范围: 室温~ $800\text{ }^\circ\text{C}$, 空气流量为 45 mL/min , 升温速率是 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。图 2(a) 和(b) 分别给出了 DSC 和 TG/DTG 的结果。图 2(a) 为

* 收稿日期: 2002-01-08;

基金项目: 广东省重点攻关资助项目 (C31508); 广州市科委重点资助项目 (97-J-01-01); 华南师范大学校内博士启动基金资助项目 (650046)

作者简介: 何琴玉 (1968-), 女, 博士, 讲师; E-mail: hhqy@snnu.edu.cn

DSC 曲线有 5 个吸热峰和 6 个放热峰。与图 2(b) 相比较可知: 在 358.8, 381.9, 416.4, 533.2, 650.7 °C 的 5 个吸热峰分别对应大的重量的丧失。因而与粉末的有机部分的分解有关。重量的丧失一直持续到 700 °C。在 327.5, 327.2, 399.2, 466.3, 603.5, 668.8 °C 的 6 个放热峰和分解产物的氧化有关。而在 466.3 °C 那个放热峰最大, 但是失重最少, 应该归因于物质的晶化。从图 2(a) 和 (b) 来看, 晶化温度为 700 °C。因此热处理温度应该高于 700 °C。薄膜中的凝胶也遵从同样的分解路线。因此在本工作中, 膜的热处理温选择在 750 °C(10 s) 和 950 °C(10 s)。由于凝胶在分解成晶的过程中涉及到能量, 因此加热速率对薄膜的形貌影响很大^[7]。在本工作中加热速率分别为 5 °C/min 和 10 °C/min (冷却时为炉冷)。表 1 为不同处理温度和加热速率的 4 个样品。

2 结果和讨论

图 3(a) — 3(d) 给出了表 1 中 4 个样品的 SEM 照片。可以看出, BCST1 和 BCST2 容易开裂, 而 BCST3 和 BCST4 不容易开裂。也就是说, 升温速率为 5 °C/min 的样品容易开裂而升温速率为 15 °C/min 的样品不易开裂。即快速升温有益于获得好的 BCST 薄膜和阻止薄膜裂缝的出现。理由之一是成核和长大过程中需要能量, 成核几率与温度成密指数关系, 如果升温速率低, 成核少, 新核的形成趋向于在已形成的核边缘已减少成核能。这样一来随着温度的升高, 颗粒越来越大。根据文献 [8], 溶剂的挥发和凝固过程中存在较大的收缩, 由于只有在垂直于膜面的方向是自由维度, 会在膜面上产生应力而导致膜的开裂。另一方面, 如果升温速率快, 成核所需的能量在整个膜面上都足够, 在短时间内成核的数目急剧增加, 但颗粒在短时间内不会长得太大。同时不会有足够的时间产生大应力从而避免了由此产生的裂纹。

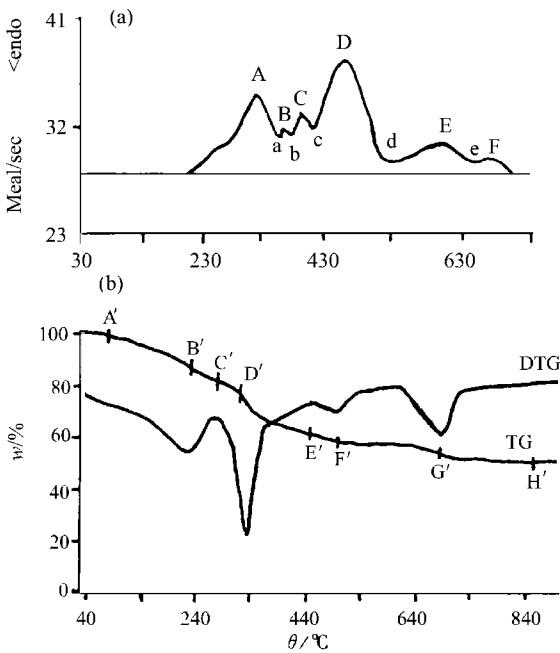


图 2 凝胶的 (a) DSC, (b) TG/DTG 结果
Fig 2 DSC (a) and TG/DTG(b) results of powdered samples derived from dried and precursor solution

表 1 不同处理温度和升温速率的样品
Tab 1 The as prepared samples with different rising temperature and different treated temperature

编号	加热速率/(°C·min ⁻¹)	处理温度/°C
BCST1	5	950
BCST2	5	750
BCST3	15	950
BCST4	15	750

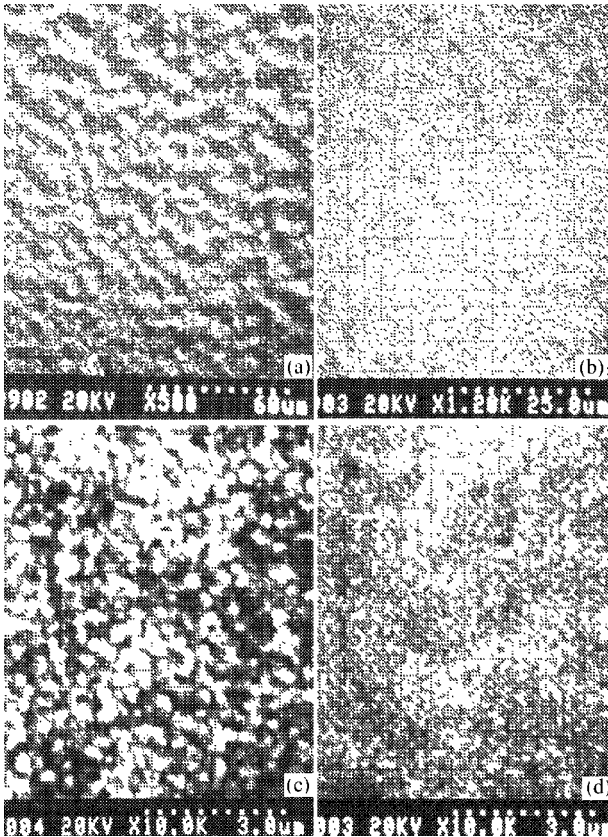


图 3 BCST 样品的 SEM 照片
Fig 3 SEM images of thin films

- (a) BCST1, 950 °C 处理, 升温速率 5 °C/min;
- (b) BCST2, 750 °C 处理, 升温速率 5 °C/min;
- (c) BCST3, 950 °C 处理, 升温速率 15 °C/min;
- (d) BCST4, 750 °C 处理, 升温速率 15 °C/min

BCST3 和 BCST4 的 SEM 照片表明: 在 750 °C 处理 10 min 的薄膜非常光滑、无裂纹、颗粒小 (约 20 ~30 nm)。950 °C 处理的薄膜颗粒长到 100 nm, 表面粗糙。说明要获得光滑的膜温度不能比成晶温度高太多。

我们用溶胶凝胶法成功地在 Si (111) 基上制备了 BCST 薄膜。实验结果表明: 快速升温 and 低的处理温度 (高于成晶温度) 有利于获得优质的 BCST 薄膜。

参考文献:

[1] FUENZALIDA V M, PILLEUX M E, EISELE I. Absorbed water on hydrothermal BaTiO₃ films: work function measurements [J] . Vacuum, 1999, 55: 81— 83.

[2] KAO C F, YANG C L. Preparation and electrical properties of barium titanate film by hydrothermal method[J] . Journal of European Ceramic Society, 1999, 9: 1365— 1368.

[3] YOSHIMURA M, YOO S E, HAYASHI M. Preparation of Ba-

TiO₃ thin film by hydrothermal electrochemical method[J] . Japanese J Applied Physics, 1989, 28: 12007— 2010.

[4] BASCSA R R, RAVINDRANATHAN P, DOUGHERTY JP. Electrochemical, hydrothermal and electrochemical-hydrothermal synthesis of barium titanate thin films on titanium substrates [J] . J Mater Res, 1992, 7: 423— 430.

[5] SLAMOVICH E B, AKSAY I A. Structure evolution in hydrothermally processed (< 100 °C) BaTiO₃ films[J] . J Am Ceram Soc, 1996, 97: 239— 247.

[6] XU W P, ZHENG L R, XIN H P, et al. Formation of BaTiO₃ and PbTiO₃ thin films under mild hydrothermal conditions[J] . J Mater Res, 1996, 11: 821— 824.

[7] ZENG J M, LIN C L, LI J H, et al. Low temperature preparation of barium titanium thin films by a novel sol-gel hydrothermal method[J] . Materials Lett, 1999, 38: 112— 115.

[8] ZENG J M, ZHANG M, SONG Z T, et al. Lead Zirconate titanate thin films deposited on silicon using a novel technique at low temperature[J] . Applied Surface Science, 1999, 148: 137— 141.

Sol Gel Process of (Ba_{0.95}Ca_{0.05}) (Sn_{0.05}Ti_{0.95}) O₃ Thin Film and the Effects of Heating Rate and Treatment Temperature on Its Morphology

HE Qin yu¹, ZHANG Jin xiu²

(1. Department of Physics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China;
2. Department of Physics, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Smooth (Ba_{0.95}Ca_{0.05}) (Sn_{0.05}Ti_{0.95}) O₃ (hereafter called BCST) film has been prepared by sol gel process for the first time. The effects of heating rates and treating temperature on its morphology have been studied. The SEM investigation shows that rapid heating rate and low temperature, which is just above completion of crystallization, is in advantage of obtaining good quality BCST thin film.

Key words: (Ba_{0.95}Ca_{0.05}) (Sn_{0.05}Ti_{0.95}) O₃ thin film; morphology; crystallization