$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 铁电薄膜的微弧氧化成膜研究

王敏[1]，郭会勇[2]，张果戈[3]，李文芳[3]
（1. 广东技术师范学院 机电学院，广州 510665；2. 平高集团有限公司，平顶山 467001；
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640）

[摘 要] 以 0.2 mol/L $Ba(OH)_2$+0.2 mol/L $Sr(OH)_2$ 溶液为电解液，采用微弧氧化法，在 Ti 板表面原位生长铁电薄膜，并对薄膜的物相构成、元素分布情况、截面结构及介电性能进行表征。结果表明：该工艺下制备的薄膜主要由四方相 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 构成，薄膜致密层内，Ba，Sr，Ti 和 O 元素分布都较均匀，但在微弧氧化孔洞附近存在含量波动；该薄膜在 1 kHz 下的介电常数较优，为 411.3。最后对微弧氧化沉积铁电薄膜的成膜过程进行了分析，提出了微弧氧化过程中可能存在的化学反应。

[关键词] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$；铁电薄膜；微弧氧化；介电性能
[中图分类号] TG174.453 [文献标识码] A [文章编号] 1001-3660(2013)04-0035-04

Formation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Ferroelectric Film by Microarc Oxidation

WANG Min[1], *GUO Hui-yong*[2], *ZHANG Guo-ge*[3], *LI Wen-fang*[3]
(1. College of Mechanical Engineering, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665 China;
2. Pinggao Group Company Limited, Pingdingshan 467001, China;
3. School of Material and Engineering, South China University, Guangzhou 510640 China)

[**Abstract**] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films were conducted by microarc oxidation and placing titanium plates as anode in 0.2 mol/L barium hydroxide & 0.2 mol/L strontium hydroxide aqueous solution. Phase composition, elements distribution, cross section structure and dielectric properties of the films were characterized. The results show that the films are composed mainly of tetragonal $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ phases. The distribution of Ba, Sr, Ti, and O element is uniform in dense layer in addition to micropore area. The film has excellent dielectric property, in the frequency of 1 kHz dielectric constant value is 411.3. At last, the formation process of ferroelectric films deposited by microarc oxidation was analyzed, possible chemical reactions of the film's growth were suggested.

[**Key words**] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$; ferroelectric films; microarc oxidation; dielectric property

$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$（$0 \leqslant x \leqslant 1$，简称为 BST）是 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 的无限固溶体，因兼有高介电常数、低介电损耗和结构稳定的特点，被公认为开发下一代超大规模集成电路动态随机存储器的重要材料[1]，成为近几年来高技术新材料研究的前沿和热点[2]。自 1990 年，S. V. Gnedenkov 等[3]率先将微弧氧化技术（MAO）应用于 $BaTiO_3$ 薄膜的制备以来，微弧氧化技术成为了铁电薄膜制备的研究热点之一，但到目前为止，见诸报道的只有微弧氧化制备 $BaTiO_3$ 铁电薄膜[4—7]。微弧氧化过程是一个复杂的化学、电化学反应过程，影响因素较多且不稳定，容易造成薄膜成分分布不均、表面粗糙、较疏松等问题，此外，微弧氧化直接制备铁电薄膜的成膜机理尚不清楚。为了进一步深入研究 BST 铁电薄膜的微弧氧化制备工艺及成膜机理，文中采用微弧氧化法，在 Ti 基体表面直接制备 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 铁电薄膜，对薄膜的物相构成、元素分布状况、截面结构及介电性能进行表征，并结合实验现象和分析检测结果，推导了微弧氧化过程中可能存在的化学反应。

1 实验

试样从工业纯 Ti 板（纯度 99.5%）上切取，表面经 800#砂纸磨光后，用 HF+HNO_3 混合液（体积比为 1∶3）清洗，以去除表面氧化膜，再依次在丙酮和蒸馏

[收稿日期]2013-02-27；[修回日期]2013-04-02
[基金项目]中国博士后科学基金特别资助项目(200902317)；中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2012ZZ0011)
[作者简介]王敏(1978—)，女，浙江长兴人，硕士，讲师，主要研究方向为材料表面工程。

水中清洗,吹干,备用。

配制 0.2 mol/L $Ba(OH)_2$+0.2 mol/L $Sr(OH)_2$ 溶液,作为电解液。电源采用专用 42 kW 直流 MAO 电源,Ti 板接阳极,不锈钢板接阴极。微弧氧化参数如下:电解液温度 60 ℃左右(循环水控制),电流密度 20 A/dm^2,电流频率 100 Hz,反应时间 20 min,占空比 85%。

利用 Philips X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪及其配套的物相鉴定软件对薄膜作 XRD 分析,确定物相组成。利用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)及其配套的 IE350 显微能谱仪分析薄膜的表面元素分布情况。利用岛津 EPMA-1600 型电子探针获得薄膜截面的背散射(BSE)图和厚度(d),并对截面进行线扫描,分析各元素在截面上的含量变化情况。用 HP4284 型电容探测仪测定薄膜电容(C)和介质损耗($\tan\delta$),再根据公式 $\varepsilon_r = C \cdot d/(S \cdot \varepsilon_0)$ 求得介电常数 ε_r,其中 S 为电极接触面积(2.5434 cm^2),ε_0 为真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m)。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的物相组成及表面元素分布

XRD 谱分析(见图 1)表明,薄膜主要由四方相 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 和极少量的 Br(Sr)CO_3 组成。微弧氧化过程中,可能有部分 $Ba(OH)_2$ 和 $Sr(OH)_2$ 与空气中的 CO_2 反应,生成 Ba(Sr)CO_3,并且反应产物以电泳的形式进入了薄膜。薄膜表面 EDS 谱图(见图 2)中,除 C,O,Ti,Sr,Ba 元素外,未出现其它元素,根据图中所列元素的原子百分比可知,Ba 和 Sr 原子比约为 1∶1,与 XRD 物相分析结果相符。

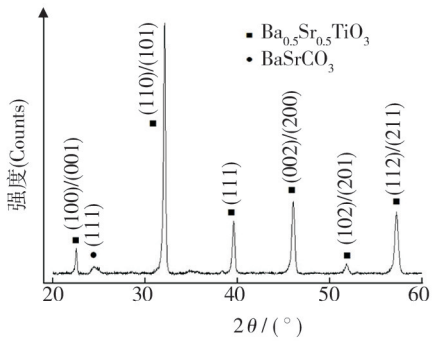
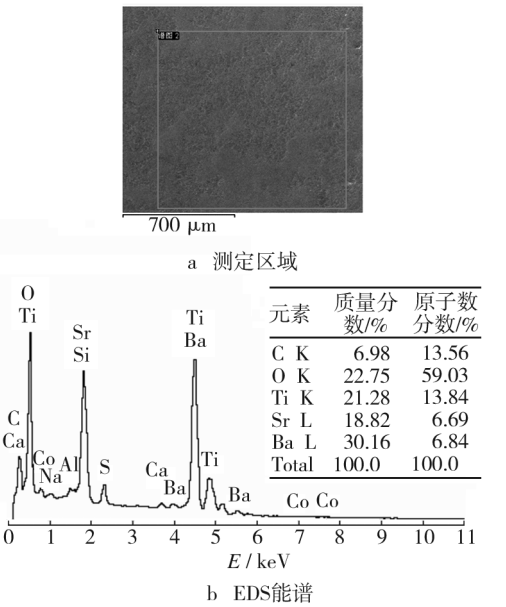


图 1 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of film

图 3 为薄膜表面的元素分布情况。由图 3 可见,在扫描区域内,Ba,Sr,Ti 和 O 均存在“空白”部分。这一方面可能是由于微弧氧化薄膜表面粗糙造成的。根据文献[8]可知,从试样中发射出的特征 X 射线的广



元素	质量分数/%	原子数分数/%
C K	6.98	13.56
O K	22.75	59.03
Ti K	21.28	13.84
Sr L	18.82	6.69
Ba L	30.16	6.84
Total	100.0	100.0

图 2 薄膜表面的 EDS 能谱

Fig. 2 EDS of film

度要大于实际的入射电子照射的广度,处于相对位置较低的薄膜区域的元素就不能被检测到,元素分布图中就呈现出“空白”。另一方面则可能是因为微弧氧化薄膜中存在孔洞。微弧氧化是通过“薄膜被击穿形成放电通道,熔融氧化物充填放电通道”这一过程反复进行而形成膜层的,那么反应结束前没有被及时充填氧化物的放电通道就会成为孔洞。

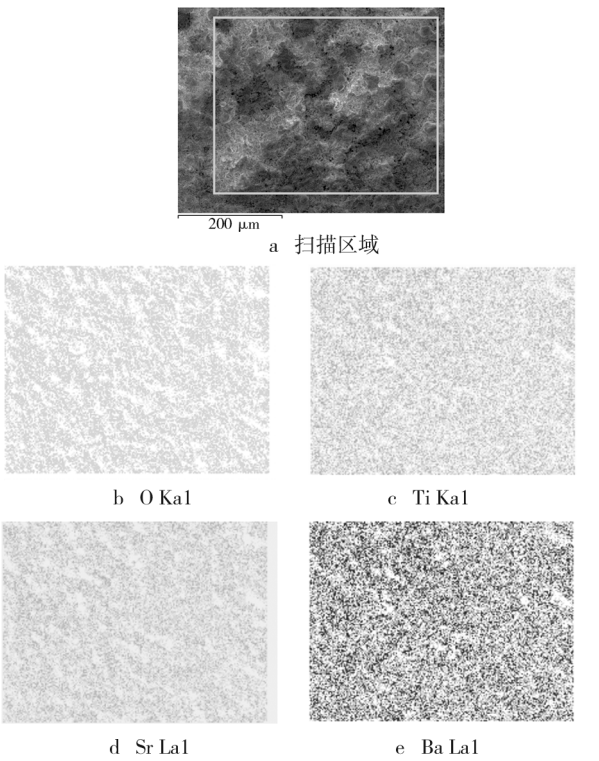


图 3 薄膜表面的元素分布图

Fig. 3 Elements distribution on film surface

2.2　薄膜的截面结构

图 4 所示为薄膜的截面 BSE 图。可以看出，与 Ti 基体相连的为几百纳米至数微米宽的过渡层；致密层的厚度在 20 μm 左右，占膜层厚度的 80% ~85%；疏松层中存在大量的孔洞，这些孔洞与薄膜表面相通，部分隐藏在薄膜内部，使得薄膜致密度和结合性能下降。

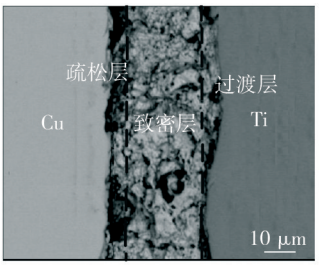


图 4　薄膜样品横截面 BSE 图

Fig. 4 BSE micrograph of cross-section morphology of the film

图 5 为截面的元素扫描图。由图 5 可知，从疏松层、致密层到过渡层，Ba，Sr 和 O 三种元素均呈现疏松层逐渐增多、致密层保持水平但局部略有波动、过渡层逐渐减少的变化规律，而 Ti 元素则呈现疏松层略有增多、致密层保持水平但局部略有波动、过渡层显著增多的变化规律。总之在致密层内，Ba，Sr，Ti 和 O 四种元素的分布都较均匀，略有波动可能是微弧氧化孔洞造成的。

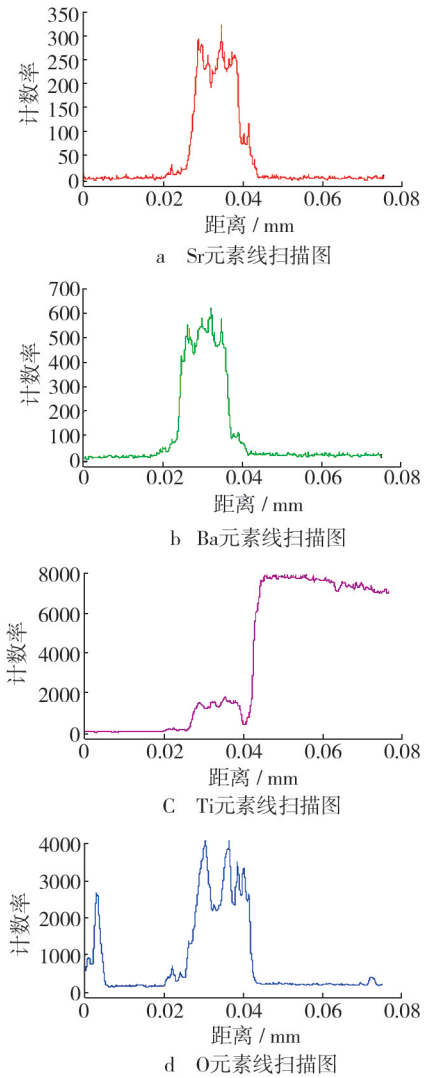


图 5　$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜表面元素扫描图

Fig. 5 EPMA patterns of the $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ film

2.3　微弧氧化过程分析

根据微弧氧化薄膜制备过程中的实验现象以及检测分析结果，结合姜兆华等人曾提出的有关 $BaTiO_3$ 薄膜生长的理论分析[4,9—11]，笔者对 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 铁电薄膜的微弧氧化成膜过程进行如下推断：

微弧氧化制备 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜过程中，反应开始可观察到 Ti 板表面出现无数细小、均匀的白色气泡，这可能是电解液中产生的 O_2 在热量作用下不断释放造成的，与此同时，Ti 金属不断发生电离，如反应(1)和(2)所示，当非晶态的 TiO_x 积累至一定数量后沉积到阳极表面。随着反应时间的延长及反应总能量的增加，非晶态的 TiO_x 转变为晶态的 TiO_2。

$$2Ti+xO_2 \rightarrow 2TiO_x \quad (1)$$

$$Ti-4e \rightarrow Ti^{4+} \quad (2)$$

随着薄膜厚度增加，薄膜表面电阻不断上升，当电场强度超过临界数值后，电弧首先在膜层较薄的地方击穿，开始出现数量较少的火花，且颜色较暗，呈桔黄色。随着反应(1)和(2)的继续进行，Ti^{4+} 和过量 OH^- 结合形成 $[Ti(OH)_6]^{2-}$ 负电胶团，如反应(3)和(4)。

$$Ti^{4+}+4OH^- \rightarrow Ti(OH)_4 \quad (3)$$

$$Ti(OH)_4+2OH^- \rightarrow [Ti(OH)_6]^{2-} \quad (4)$$

电压继续上升，当施加在阳极上的电压达到火花电压后，火花逐渐变大且数量增多，此时进入微弧氧化阶段。火花逐渐稳定后，$Ba(OH)_2$，$Sr(OH)_2$ 和 TiO_2 或溶液中的 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 $[Ti(OH)_6]^{2-}$ 发生反应而生成 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$，如反应(5)和(6)所示。此时形成的薄膜致密、均匀，但存在放电通道。在弧光等离子体和电化学作用下，基体 Ti 及外来的 $Ba(OH)_2$ 和 $Sr(OH)_2$ 经高温氧化烧结形成的熔融物在短时间内将放电通道填上，当弧光放电熄灭时，这种烧结填补作用自动停止，此处薄膜的耐击穿能力迅速提高，而耐击穿能力较弱的其它区域又发生击穿放电。这个过程循环往复，直至微弧氧化反应终止。

$$xBa(OH)_2+(1-x)Sr(OH)_2+TiO_2 \rightarrow Ba_xSr_{1-x}TiO_3+H_2O \quad (5)$$

$$xBa^{2+}+(1-x)Sr^{2+}+[Ti(OH)_6]^{2-} \rightarrow Ba_xSr_{1-x}TiO_3+3H_2O \quad (6)$$

2.4　薄膜的介电性能

该 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜在 1 kHz 下的介电常数和介

质损耗分别约为 411.3 和 0.047。其介电常数优于课题组前期制备的 $BaTiO_3$[6] 和 $SrTiO_3$[12] 薄膜，也优于磁控溅射法制备的 $BaSrTiO_3$[13—14]，与溶胶-凝胶法制备的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜[15] 差不多。但介质损耗值较大，这可能是由于微弧氧化薄膜表面的粗糙度值较大且分布有孔洞造成的。

3 结论

1）文中微弧氧化条件下所得 BST 薄膜，主要由四方相 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 和极少量 $Ba(Sr)CO_3$ 构成。

2）薄膜分为过渡层、致密层、疏松层三层，在致密层内，Ba，Sr，Ti，O 四种元素分布都较均匀，局部略有含量波动，微孔的存在是导致局部含量波动的主要原因。

3）该 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜在 1 kHz 下的介电常数较优，但介质损耗较大。

[参 考 文 献]

[1] 朱小红，朱建国，郑东宁，等. 铁电钛酸锶钡薄膜的最新研究进展[J]. 无机材料学报，2003，18(5)：989—996.

[2] 王志育，焦岗成，樊慧庆. 原子层沉积技术及其在铁电薄膜制备中的应用[J]. 材料导报，2007，21(5)：220—222.

[3] GNEDENKOV S V，GORDIENKO P S，KHRISANFOVA O A，et al. Formation of $BaTiO_3$ Coating on Titante by Microarc Oxidation Method [J]. Journal of Materials Science，2002，37(11)：2263—2265.

[4] 姜兆华，李文旭，闫久春，等. 微等离子体氧化法制备钛酸钡陶瓷膜[J]. 材料工程，2002(2)：34—37.

[5] WU Chu-tsun，LU Fu-hsing. Synthesis of Barium Titanate Films by Plasma Electrolytic Oxidation at Room Electolyte Temperature[J]. Surface and Coatings Technology，2005，199(2/3)：225—230.

[6] 韩冰. 微弧氧化法沉积 $BaTiO_3$ 铁电薄膜的研究[D]. 广州：华南理工大学，2007.

[7] 姜维海，刘行冰，林泽彬，等. 溶胶-凝胶法制备的钛酸钡薄膜光学性质的影响因素概述[J]. 表面技术，2012，41(6)：95—98.

[8] 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M]. 北京：冶金工业出版社，1990.

[9] SCHRECKENBACH J，SCHLOTTIG F，MARX G，et al. Preparation and Microstructure Characterization of Anodic Spark Deposited Barium Titanate Conversion Layers[J]. Journal of Materials Research，1999，4(14)：1437—1443.

[10] YEROKHIN A L，NIE X，LEYLAND A，et al. Plasma Electrolysis for Surface Engineering [J]. Surface and Coatings Technology，1999，122(2/3)：73—93.

[11] 栾伟零，高濂，郭景坤. $BaTiO_3$ 纳米粉体的制备和性能[J]. 无机材料学报，1998，13(4)：1—5.

[12] HUANG Wen-bo，LI Wen-fang，HAN Bing. Study on $BaTiO_3$ Films Prepared by AC Power Microarc Oxidation [J]. Science in China Series E—Technological Sciences，2009，52(8)：2195—2199.

[13] 项超. 梯度组分 BST 薄膜的制备及其电学性能的研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版)，2010，32(1)：58—61.

[14] 张龙，朱健，林立强，等. 相对介电常数大于 100 的 BST(钛酸锶钡)薄膜[J]. 固体电子学研究与进展，2005(1)：64.

[15] 王国强，王安福，王邵明. Sol-gel 法制备 BST 铁电薄膜及性能研究[J]. 武汉理工大学学报，2007，29(5)：10—12.

(上接第 34 页)

[4] SHUM P W，TAN W C，LI K Y，et al. Mechanical and Tribological Properties of Titanium-aluminium-nitride Films Deposited by Reactive Close-field Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Wear，2004(257)：1030—1040.

[5] PARK I W，CHOI S R，SUH J H，et al. Deposition and Mechanical Evaluation of Superhard Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films by a Hybrid Coating System [J]. Thin Solid Films，2004(447)：443—448.

[6] MA S，PRACHAZKA J，KARVANKOVA P，et al. Comparative Study of the Tribological Behaviour of Superhard Nanocomposite Coatings nc-TiN/a-Si_3N_4 with TiN[J]. Surf Coat Technol，2005(194)：143—148.

[7] RIBERRO E，REBOUTA L，CARVALHO S. Characterization of Hard DC-sputtered Si-based TiN Coatings：the Effect of Composition and Ion Bombardment[J]. Surf Coat Technol，2004(188/189)：351—357.

[8] CHEN J Y，YU G P，HUANG J H. Corrosion Behavior and Adhesion of Ion-plated TiN Films on AISI 304 Steel[J]. Mater Chem Phys，2000(65)：310—315.

[9] MA S L，MA D Y，WANG X，et al. Tribological Characteristics of TiN and TiCN Hard Coatings Prepared by Pulsed D. C. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition[J]. Chin Tribol，2003(23)：179—182.

[10] DANIEL N，FREDRIK S，URBAN F W，et al. Low-friction Carbon-rich Carbide Coatings Deposited by Co-sputtering [J]. Wear，2003(254)：1084—1091.

[11] MA S L，MA D Y，GUO Y，et al. Synthesis and Characterization of Super Hard，Self-lubricating Ti-Si-C-N Nanocomposite Coatings[J]. Acta Mater，2007(55)：6350—6355.