

## 微弧氧化法及其在铁电薄膜制备中的应用\*

王 敏<sup>1,2</sup>, 郭会勇<sup>1</sup>, 李文芳<sup>1</sup>

(1 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2 广东技术师范学院机电学院, 广州 510665)

**摘要** 介绍了微弧氧化法的基本原理和工艺过程; 综述了微弧氧化法制备铁电薄膜的发展历程及最新研究进展; 讨论了目前微弧氧化制备铁电薄膜过程中存在的主要问题; 提出了合理选择溶液体系和溶液浓度, 研究工艺参数对薄膜表面形貌和铁电、介电性能的影响; 提高薄膜表面质量是促进微弧氧化制备铁电薄膜技术发展的关键。

**关键词** 微弧氧化 铁电薄膜 阳极氧化

### Principle and Application to Ferroelectric Films of Micro-arc Oxidation

WANG Min<sup>1,2</sup>, GUO Huiyong<sup>1</sup>, LI Wenfang<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, South China University, Guangzhou 510640; 2 College of Mechanical Engineering, Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510665)

**Abstract** Principle and process of micro-arc oxidation are introduced; development history and the recent progress of ferroelectric films by micro-arc oxidation are reviewed. The main problems in preparing ferroelectric films by micro-arc oxidation are also discussed. Reasonably choosing solution system and concentration, considering the effects of parameters on surface morphology and ferroelectric, dielectric properties and improving the surface quality of films are presented, which are the key to the promotion of ferroelectric films by micro-arc oxidation.

**Key words** micro-arc oxidation, ferroelectric film, anodic oxidation

## 0 引言

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)是一种直接在有色金属表面原位生长陶瓷膜的新技术<sup>[1]</sup>。1938年, Gunterschulze, A 等<sup>[2]</sup>首次报道了在高电场作用下, 浸在液体中的金属表面会产生火花放电现象, 且认为“要想得到高质量的涂层, 就不应该用高于产生火花时的电压进行处理”。但在1969年, 前苏联科学家 G. A. Markov<sup>[3]</sup>发现, 当在铝或铝合金表面施加的电压高于火花电压时, 得到的氧化膜层质量较好, 且具有很好的耐蚀、耐磨性能, 他把这种通过微电弧氧化获得陶瓷膜层的过程称为微弧氧化。之后微弧氧化技术主要被用于制备耐腐蚀、耐磨以及装饰膜层<sup>[4,5]</sup>。直到20世纪90年代, MAO用于制备功能性薄膜的研究才开始受到关注, 其中铁电薄膜制备是研究的热点之一。铁电薄膜是一类重要的功能性薄膜材料, 多年来一直是高技术新材料研究的前沿和热点<sup>[6]</sup>, 特别是集成铁电学概念的提出和非挥发性铁电随机存储器等集成铁电器件的制备和应用, 又把铁电薄膜的研究提到一个全新的水平<sup>[7]</sup>。

本文介绍了 MAO 的基本原理与工艺过程; 综述了 MAO 在制备铁电薄膜方面的发展历程及最新研究进展, 总结了目前研究中存在的主要问题, 最后展望了 MAO 制备铁电薄膜的发展前景。

## 1 微弧氧化法的基本原理

MAO 就是将 Al、Mg、Ti、Ta 等金属浸于一定的电解液中, 进行高压、大电流的阳极氧化, 突破了传统阳极氧化电流和电压法拉第区的限制, 把阳极电压由几十伏提高到几百伏, 当电压超过某一临界值后, 初始生成的绝缘氧化膜被击穿, 致使样品的表面出现电晕、辉光、弧光放电现象, 形成瞬间的超高温区( $>2000^{\circ}\text{C}$ ), 在该区域内氧化物或基底金属被熔至汽化, 与电解液发生热化学、等离子体化学和电化学反应, 熔融物激冷而形成陶瓷膜层<sup>[8,9]</sup>。

MAO 工艺过程比较复杂, 较多的文献将其分为 4 个阶段: 普通阳极氧化阶段、火花放电阶段、MAO 阶段和熄弧阶段<sup>[10]</sup>。

(1) 普通阳极氧化阶段: 将试样置于电解液中, 开始施加电压后, 试样表面立即出现无数细小、均匀的白色气泡; 延长反应时间, 电压不断增加, 气体的生成速度加快, 直到达到临界电压, 这种现象才消失。这一阶段的明显特征是电压增加很快, 最终试样表面会生成一层很薄的氧化膜。

(2) 火花放电阶段: 当施加在试样上的电压达到临界电压后, 试样表面开始出现细小的、亮度较低的火花点, 且火花点密度较小、无爆鸣声。在这一阶段, 样品表面开始形成不连续的微弧氧化膜, 膜的生长速率较慢、膜层致密性较差、硬

\* 中国博士后科学基金特别资助项目(200902317)

王敏: 女, 1978 年生, 博士生, 从事材料表面工程的研究 E-mail: winawang@163.com 李文芳: 通讯作者, 男, 1964 年生, 教授, 博导 Tel: 020-87112778

度较低。

(3) MAO 阶段: 进入火花放电阶段后, 随着电压的继续增加, 火花逐渐变大, 亮度增加, 密度也变大。火花增大到一定程度后, 较大的放电弧点会均匀地出现在整个样品表面, 密度也较大, 且随着电压的增加而变亮, 并伴有强烈的爆鸣声, 此时即进入 MAO 阶段。它与火花放电阶段的分界并不明显。随着时间的延长, 电压缓慢增加, 直到某一最大值, 此后电压将维持在这一最大值附近进行反应。反应进行到一定程度后, 电压开始减小, 火花弧点急剧减少, 爆鸣声减弱, 最后试样表面只有少量的细碎火花, 此时 MAO 阶段结束。MAO 阶段是陶瓷膜形成的主要阶段, 对氧化膜的最终厚度和膜层表面质量以及性能起决定性的作用。

(4) 熄弧阶段: MAO 阶段末期, 电压迅速减小, 试样表面的弧点变得越来越稀疏, 爆鸣声停止, 最后反应停留在一个较低的电压范围内继续进行, 试样表面仍存在少量细碎火花, 但火花不均匀, 这一阶段属于熄弧阶段。该阶段对氧化膜的形成贡献不大, 随着时间的延长, 氧化膜的厚度并没有明显的增加。

与传统的阳极氧化技术相比, MAO 所制备的薄膜性能明显更优。在 Mg 合金基体上分别用 MAO 与阳极氧化工艺制备所得薄膜的性能比较列于表 1<sup>[11-12]</sup>。

表 1 镁基体上微弧氧化和阳极氧化工艺制备所得薄膜性能比较

Table 1 Comparison of coating performance of MAO and anodization of magnesium alloys

	MAO	阳极氧化
最大厚度	200~300 $\mu\text{m}$	50~80 $\mu\text{m}$
显微硬度	1500~2500HV	300~500HV
均匀性	内、外均匀	产生“尖边”缺陷
孔隙率	最低达到 2%	高
耐磨性	磨损率 $10^{-7} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$	差
粗糙度	最小达到 0.037 $\mu\text{m}$	一般
抗热震性	300 $^{\circ}\text{C}$ 淬火, 35 次无变化; 可承受 2500 $^{\circ}\text{C}$ 以下热冲击	差
氧化膜结构	MgO、MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等晶态氧化物	无定形相
柔韧性	好	脆

## 2 微弧氧化法制备铁电薄膜的研究进展

铁电薄膜的研究虽然始于 20 世纪 50 年代, 但受限于薄膜制备技术的发展, 几十年来相关的研究进展缓慢。80 年代以后, 铁电薄膜制备技术出现了一系列的突破。各种制备薄膜的技术都被尝试用来制备铁电薄膜, 其中最常用的是磁控溅射法<sup>[13]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[14]</sup>、金属有机物化学气相沉积<sup>[15]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[16]</sup>。1990 年, S. V. Gnedkov 等<sup>[17]</sup>以 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 为电解液, 首次采用直流 MAO 在 Ti 板上 (VT1-0, 99.39%) 制备出了 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜, 并对在两种状态

(空气及真空) 下制备的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的介电常数及电导率随温度变化的规律进行了研究, 得出导致介电常数随温度的变化曲线出现反常的原因是氧离子的吸附与溶解作用以及空间电荷层的出现。2002 年, 姜兆华等<sup>[18]</sup>继续以 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 为电解液, 采用直流微等离子体氧化法 (Microplasma oxidation) 在 Ti 板 (TA2, 99.5%) 上制备了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷膜, 发现薄膜中钡、钛两种元素分布均匀, 无浓度梯度变化, 并提出了成膜过程中的可能反应机制。2005 年, Chu-Tsun Wu 等<sup>[19]</sup>以 Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 和 NaOH 为电解液, 在 Ti 板上制备出 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜, 并且研究得到生成四方相 BaTiO<sub>3</sub> 所需的电压、电流及溶液浓度 (60~90V, 20~40mA, 0.1~0.5mol/L), 测得在 0.1mol/L Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 和 2mol/L NaOH 溶液中制备出的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在 100Hz 下的介电常数为 1240。

2007 年, 本课题组韩冰等<sup>[20]</sup>对微弧氧化法制备 BaTiO<sub>3</sub> 铁电薄膜进行了研究, 主要内容如下: 采用交流电源的微弧氧化法在钛基体上沉积了主要为简单六方相结构的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜, 1200 $^{\circ}\text{C}$  退火后薄膜中大量的六方相 BaTiO<sub>3</sub> 向四方相发生转变, 但是在高温退火过程中基体 Ti 和所制备的微弧氧化膜之间形成的钛的氧化物层会影响薄膜的铁电性能; 采用直流电源直接在钛基体上制备主要由四方相 BaTiO<sub>3</sub> 组成的薄膜, 且薄膜中四方相 BaTiO<sub>3</sub> 的含量与电流密度、电解液浓度、微弧氧化时间和温度都有密切关系。在最佳工艺参数条件下制备的薄膜样品具有较好的铁电性能, 剩余极化值分别为 0.271 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $P_r$ ) 和 -4.62 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $-P_r$ ), 与其对应的矫顽场强度分别为 20kV · cm<sup>-1</sup> ( $E_c$ ) 和 -2.8kV · cm<sup>-1</sup> ( $-E_c$ )。与其它铁电薄膜制备技术相比, 利用微弧氧化法制备的 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜 (57 $^{\circ}\text{C}$  时) 的极化强度和矫顽场强度均处于中等水平。

2010 年, 课题组黄文波等<sup>[21]</sup>进一步研究了直流 MAO 制备 BaTiO<sub>3</sub> 铁电薄膜过程中, 溶液和电参数体系对薄膜表面质量和薄膜生长的影响, 优化了制备工艺参数, 并提出了薄膜生长动力学的经验公式, 测得 BaTiO<sub>3</sub> 在 1kHz 下的介电常数为 113.0, 铁电性能也较以前有所提高。与此同时, 王新华等<sup>[22]</sup>采用直流电 MAO 在 Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液中也制备了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷膜, 并研究了电解液组分、反应时间及电压对 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜形态和相组成的影响, 测得 80V 电压下制备的薄膜与基体的结合强度达 36.4MPa。

根据文献检索, 采用 MAO 制备其他种类的铁电薄膜尚未见诸报道。

## 3 微弧氧化法制备铁电薄膜存在的主要问题

从目前国内外研究情况来看, 采用微弧氧化技术制备铁电薄膜尚处于实验室探索阶段, 进入大规模的工业应用尚有一定距离。采用该技术制备铁电薄膜主要存在以下问题: (1) 由于微弧氧化成膜必须依赖于弧光放电, 而弧光的持续产生是建立在原有薄膜的电击穿基础之上, 且反应过程存在局部的超高温, 故造成薄膜成分分布不均、表面粗糙度较差, 薄膜较疏松; (2) 微弧氧化反应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, 故微弧氧化工艺参数

对薄膜的影响规律难以搞清楚;(3)薄膜生长的表面化学反应动力学比较复杂,导致微弧氧化制备铁电薄膜的成膜机理、薄膜生长热力学和生长理论模型尚不清楚;(4)微弧氧化制备的铁电薄膜化学成分和厚度分布不均,薄膜疏松且存在空洞,使得薄膜的介电、铁电性能不理想;(5)现在采用微弧氧化技术制备出的铁电薄膜种类较少,见诸报道的只有 BaTiO<sub>3</sub>。因此如何克服并解决目前存在的问题,是 MAO 制备铁电薄膜是否具有发展潜力的关键所在。

#### 4 展望

与其他铁电薄膜制备技术相比,微弧氧化技术具有薄膜与基体结合强度高、操作简单、易于实现自动化、不需后续热处理以及环境污染少等优点,故采用微弧氧化技术制备铁电薄膜具有良好的应用前景,关键在于必须先解决微弧氧化溶液体系以及溶液浓度的合理选择,研究工艺参数对薄膜表面形貌、粗糙度以及薄膜铁电、介电性能的影响规律,薄膜成膜机理等主要问题。总之,关于 MAO 制备铁电薄膜还有大量的工作亟待开展。

#### 参考文献

- 1 Fan Suhua, Chen Wen, Zhang Fengqing, et al. Effects of excess bismuth on structure and properties of SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics [J]. Bulletin Chin Ceram Soc, 2006, 25(4): 76
- 2 Guntersulze A, Betz H E. Lecktroliticheskie Kondensatory [M]. Moscow: Obornizdat, 1938: 238
- 3 Markov G A. The formation method of anodic electrolytic condensation; SU, 526961 [P]. 1976-08-30
- 4 潘明强, 迟关心, 韦东波, 等. 我国铝/镁合金微弧氧化技术的研究及应用现状 [J]. 材料保护, 2010, 43(4): 10
- 5 段关文, 高晓菊, 满红, 等. 微弧氧化研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(5): 102
- 6 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(专辑 VIII): 220
- 7 肖定全. 铁电薄膜材料及集成铁电器件的相关问题 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2002, 7(6): 57
- 8 李宏战, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金微弧氧化研究现状 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(18): 125
- 9 刘亚娟, 徐晋勇, 高成, 等. 铝合金微弧氧化技术的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(专辑 16): 217
- 10 王永钱, 江旭东, 潘春旭. 钛及钛合金表面微弧氧化技术及应用 [J]. 材料保护, 2010, 43(4): 15
- 11 Wang Y K, Sheng L, Xiong R Z, et al. Effects of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation [J]. Surf Eng, 1999, 2: 109
- 12 高成, 徐晋勇, 叶仿拥, 等. 铝合金微弧氧化工艺研究概况 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(2): 22
- 13 Wu Tai Bor, Wu Chi Ming, Chen Mei Ling. Dielectric and leakage current characteristics of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films deposited by rf magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1-2): 77
- 14 Fasquelle D, Rousseau A, Guilloux-Viry M, et al. Dielectric and structural characterization of KNbO<sub>3</sub> ferroelectric thin films epitaxially grown by pulsed laser deposition on Nb doped SrTiO<sub>3</sub> [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(12): 3432
- 15 Xu Jinbao, Liu Yun, Ray L Withers. Electric characteristics of BaTiO<sub>3</sub>/Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> multilayered thin films synthesized via metalloorganic decomposition [J]. Solid State Ionics, 2009, 180(37): 1118
- 16 Fan Yanhua, et al. Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(22): 6531
- 17 Gnedenkov S V, Gordienko P S, Khrisanova O A, et al. Formation of BaTiO<sub>3</sub> coatings on titanium by microarc oxidation method [J]. J Mater Sci, 2002, 37: 2263
- 18 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
- 19 Wu Chu-Tsun, Lu Fu-Hsing. Synthesis of barium titanate films by plasma electrolytic oxidation at room electrolyte temperature [J]. Surf Coat Technol, 2005, 199: 225
- 20 韩冰. 微弧氧化法沉积 BaTiO<sub>3</sub> 铁电薄膜的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2007
- 21 黄文波. 微弧氧化法生成 ABO<sub>3</sub> 型铁电薄膜研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010
- 22 王新华, 赵晓云. 钛酸钡膜的制备、结构及结合强度 [J]. 压电与声光, 2011, 33(1): 143

(责任编辑 林 芳)

## 喜讯:《材料导报》被评为“百种中国杰出学术期刊”和“中国精品科技期刊”

从日前举行的 2011 中国科技论文统计结果发布会上传来消息:《材料导报》被中国科学技术信息研究所评为“2011 年百种中国杰出学术期刊”“第二届中国精品科技期刊”。

据悉,全国科技期刊共有 5000 多种,其中学术期刊约 3000 种。荣获 2011 年度“百种中国杰出学术期刊”称号的学术期刊共 100 种,荣获“第二届中国精品科技期刊”称号的期刊共 300 种。

感谢所有作者、审稿专家和编委对本刊的支持和贡献!

《材料导报》编辑部



论文写作，论文降重，  
论文格式排版，论文发表，  
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，  
英文翻译，提供全流程发表支持  
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

免费论文查重：<http://free.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：[http://www.paperyy.com/reduce\\_repetition](http://www.paperyy.com/reduce_repetition)

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

---

阅读此文的还阅读了：

- [1. 铁电存储技术](#)
- [2. \(Ba,Pb\)TiO<sub>3</sub>铁电薄膜的制备及其光学性质研究](#)
- [3. 溅射PZT薄膜的晶体结构和快速热处理](#)
- [4. 高碘酸氧化法制备双醛淀粉的研究](#)
- [5. 用微弧氧化法在Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>溶液中制备TiO<sub>2</sub>薄膜的特性研究](#)
- [6. 微弧氧化法及其在铁电薄膜制备中的应用](#)
- [7. 直流电微弧氧化法制备钛酸盐系铁电薄膜的研究](#)
- [8. 铁电薄膜的制备及其在器件中的应用](#)
- [9. 铁电薄膜Bi<sub>3.2</sub>Nd<sub>0.8</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>的制备及其特性的研究](#)
- [10. Bi<sub>3.15</sub>Nd<sub>0.85</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>薄膜的取向生长及其铁电介电特性研究](#)
- [11. 微弧氧化法制备硫离子掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜及光催化制氢性能研究](#)
- [12. 微弧氧化法制备WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>复合薄膜的结构及光催化性能](#)
- [13. 次氯酸钠氧化法制备葡萄糖酸钠](#)
- [14. 二氯二氨合钡用氧化法制备氯化钡的研究](#)
- [15. 溶胶—凝胶法制备PZT薄膜晶化过程升温实验研究](#)
- [16. BST铁电薄膜压控微波器件](#)

17. 微弧氧化法制备 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的结构及光催化性能
18. 微弧氧化法制备TiO<sub>2</sub>/Ti电极及其光催化性能研究
19. BST铁电薄膜的制备、应用及其研究进展
20. 脉冲激光沉积制备铁电薄膜材料研究进展
21. SBT铁电薄膜及其脉冲准分子激光制备
22. 铌酸锂铁电薄膜的制备与表征
23. PbTiO<sub>3</sub>铁电薄膜的制备及性能研究
24. 利用粮储废弃物制取草酸的研究
25. Sol-gel法制备Bi<sub>0.34</sub>Ce<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>12</sub>铁电薄膜及其性能
26. Sol-Gel法制备PZT铁电薄膜新进展
27. 微弧氧化法原位生长TiO<sub>2</sub>光催化薄膜及其复合技术
28. 纳米尺度的磁电复合薄膜
29. 溅射制备铁电薄膜及其性能测试的研究
30. 不同退火气氛下BNT铁电薄膜的制备及其性能研究
31. 微弧氧化法制备TiO<sub>2</sub>/Ti电极及其光催化性能研究
32. 脉冲激光溅射及富一锆PZT薄膜的性能研究
33. 聚合物前驱体法合成铌酸锶钡铁电薄膜
34. 脉冲激光沉积法制备高温压电薄膜0.20 BiInO<sub>3</sub>-0.80PbTiO<sub>3</sub>
35. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>铁电薄膜的MOCVD制备及其物理性质研究
36. 微弧氧化法制备BaTiO<sub>3</sub>薄膜的结构特性
37. MnO<sub>2</sub>氧化法制取Ba(OH)<sub>2</sub>最佳工艺条件研究
38. 无机盐溶液源溶胶-凝胶法制备锶铋钽铁电陶瓷薄膜过程研究
39. 信息功能陶瓷研究的新进展与挑战
40. 直流电微弧氧化法制备钛酸盐系铁电薄膜的研究
41. 采用MOD工艺制备PZT铁电薄膜及其性能
42. 铁电薄膜及其制备技术
43. 在LiNaO<sub>3</sub>基底上制备PZT铁电薄膜及其电性能研究
44. 石英基片上(110)取向PLZT薄膜及其光学性能研究
45. 采用MOD工艺制备PZT铁电薄膜及其性能
46. 脉冲激光沉积BaTiO<sub>3</sub>薄膜的介电与铁电特性
47. 薄膜材料的应用与发展
48. 铁电薄膜的制备及其在器件中的应用
49. Sol-Gel法制备BST铁电薄膜及其性能分析
50. 钛酸锶钡薄膜的制备及其铁电性能研究