

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.J-, 68.55.Nq, 77.55.fb, 81.20.Fw, 81.40.Ef, 81.40.Tv

Зависимость структурных свойств SBT-плёнок от температуры синтеза

В. В. Сидский, А. Г. Рыбаков, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова,
В. В. Колос*, А. С. Турцевич*, А. Н. Асадчий*

*УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
ул. Советская, 104,
246019 Гомель, Беларусь
*ОАО «Интеграл»,
ул. Корженевского, 12,
220108 Минск, Беларусь*

Золь–гель-методом синтезированы плёнки с общей формулой $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT-плёнки). При формировании SBT-плёнок применялась методика послойного нанесения золя методом центрифугирования с последующей термообработкой каждого слоя при температуре 300°C в течение 5 минут. В качестве подложки использовали монокристаллический кремний с платиновым подслоем. Результаты рентгеновских исследований показывают, что при получении SBT-плёнок золь–гель-методом формирование фазы перовскита начинается при температуре 700°C и завершается в диапазоне $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии показало, что при термообработке в атмосфере кислорода при 750°C наблюдается более равномерное распределение зёрен по размерам. Полученная золь–гель-методом SBT-плёнка, отожжённая при температуре 750°C в течение 60 минут, имеет максимальный пик диэлектрической проницаемости на частоте 100 Гц при температуре Кюри $T_k = 300\text{--}370^\circ\text{C}$, что свидетельствует о сегнетоэлектрических переходах в парафазе.

Золь–гель-методом синтезовано плівки з загальною формулою $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT-плівки). При формуванні SBT-плівок застосовувалася методика послойного нанесення золю методом центрифугування з подальшою термообробкою кожного шару при температурі 300°C протягом 5 хвилин. Як підложжя використовували монокристалічний кремній з платиновим підшаром. Результати Рентгенівських досліджень показують, що при одержанні SBT-плівок золь–гель-методом формування фази перовськіту починається при температурі 700°C та завершується в діапазоні $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Дослідження морфології поверхні методом атомно-силової мікроскопії показало, що при термообробці в атмосфері кисню при 750°C спо-

стерігається більш рівномірний розподіл зерен за розмірами. Одержана золь-гель-методом SBT-плівка, що піддавалася відпалу при температурі 750°C протягом 60 хвилин, має максимальний пік діелектричної проникності на частоті 100 Гц при температурі Кюрі $T_K = 300\text{--}370^\circ\text{C}$, що свідчить про сегнетоелектричні переходи в парафазі.

Sol-gel $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films (SBT films) are synthesized and their properties are investigated. Sol-gel SBT films are layered by centrifugation with following heat treatment of each layer at the temperature of 300°C during 5 minutes. Monocrystalline silicon with a platinum sublayer is used as a substrate. The results of X-ray studies show that, in the fabrication of SBT films by sol-gel method, the perovskite-phase formation begins at 700°C, and it is completed at 750–800°C. During the heat treatment at 750°C in oxygen atmosphere, more uniform distribution of the grain sizes over the surface is observed by atomic force microscopy. Sol-gel SBT films annealed at 750°C for 60 minutes have the dielectric constant maximum at 100 Hz at the Curie temperature $T_c = 300\text{--}370^\circ\text{C}$, showing the ferroelectric transitions in the paraelectric phase.

Ключевые слова: SBT-плёнка, перовскит, сегнетоэлектрик, золь, термообработка, золь-гель-метод, рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая микроскопия.

(Получено 21 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Один из важных параметров синтеза SBT-плёнок, используемых в качестве активных слоёв для энергонезависимой памяти, является температура. С одной стороны она должна быть достаточна для формирования кристаллической структуры перовскита и необходимой мобильности ионов, обеспечивающей кристаллизацию монофазного соединения. С другой стороны, увеличение температуры синтеза ведет к повышению подвижности кислорода и образованию дополнительного оксидного слоя [1]. Кроме того, возрастает шероховатость поверхности, а также образуются трещины, пустоты в пленке, что также сопровождается ухудшением сегнетоэлектрических параметров пленок SBT, что является очень существенным фактором для устройств FRAM высокой плотности [2]. В настоящее время наиболее распространенным режимом отжига SBT является термообработка при 800°C в течение 1 часа. Частичное замещение стронция кальцием в SBT позволило авторам [3] снизить температуру кристаллизации до 750°C. Такие пленки имеют более высокое по сравнению с SBT значение спонтанной поляризации, что, однако, сопровождается увеличением коэрцитивного поля. Исследователями [4] получены тонкие пленки сегнетоэлектрических слоистых материалов SBTN ($\text{SrBi}_2(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_9$), которые были синтезиро-

ваны с использованием металлоорганического разложения (MOD—Metal–Organic Decomposition). Дополнительное введение ионов ниобия позволило авторам понизить температуру кристаллизации до 750°C, при этом плёнки, по сравнению с SBT обладают малыми усталостными характеристиками. Авторы [5] дополнительно легируют SBTN вольфрамом. По их мнению, дополнительное введение вольфрама в систему SBTN приведёт к улучшению усталостных характеристик и понижению температуры синтеза. Однако на сегодняшний день недостаточно хорошо изучено, как повлияет легирование оксидами металла на сегнетоэлектрические свойства материала, а также возможность их контролирования. Поэтому в данной работе остановимся на рассмотрении зависимости структурных свойств SBT-плёнок, не содержащих примесных ионов, от температуры синтеза.

Одним из перспективных методов синтеза композиционных материалов, в том числе для использования в качестве конденсаторных слоев, является золь–гель-метод, основанный на совместном осаждении гидроксидов металлов с последующей кристаллизацией оксидов при термической обработке. Этот метод достаточно прост и позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых материалов, достигая значительного взаимодействия компонентов и требуемой дисперсности. Золь–гель-технология является гораздо более экономичной и экологически чистой, чем, например, вакуумные и плазменные методы напыления тонких пленок.

Применение золь–гель-метода для синтеза конденсаторных слоев SBT может обеспечить высокое качество на подложках большой площади при относительно низкой стоимости технологического процесса.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для снижения температуры синтеза необходимо, чтобы состав и пространственное распределение ионов металлов внутри пленки перед последней стадией высокотемпературного синтеза были максимально приближены к его кристаллической структуре.

В качестве исходных соединений использовались неорганические соли металлов класса ОСЧ. Молярное соотношение между стронцием, висмутом и танталом составляло 1:2:2. Пленки нанесены на пластины монокристаллического кремния с платиновым подслоем методом центрифугирования с различной частотой вращения подложки (500–1000 об/мин). Для достижения требуемой толщины (200–250 нм) применялось послойное нанесение золя (2–3 слоя) с последующей термообработкой каждого слоя при температуре 300°C в течение 5 минут. Затем выполняли повторный отжиг, с целью формирования структуры перовскита, в атмосфере кислоро-

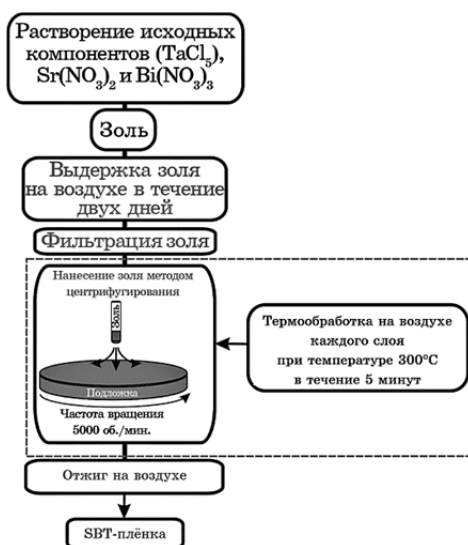


Рис. 1. Блок-схема синтеза золь–гель-методом слоев на основе $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -пленок.

да при температуре $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. На рисунке 1 представлена схема золь–гель-синтеза плёнок с общей формулой $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Структурные свойства тонких плёнок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ в зависимости от температуры синтеза изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) SOLVER Pro 47 (производство фирмы «NT-MDT») и методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в режиме отражения (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - и $\text{K}_{\alpha 2}$ -излучения. Съёмка выполнялась методом скользящего падения рентгеновского излучения. Для обработки изображений, полученных на атомно-силовом и электронном микроскопах, использовалась модульная программа анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion [6].

Для измерения зависимости диэлектрической проницаемости от температуры используется термостат и измеритель иммитанса E7-20. Измеритель иммитанса (RLC) E7-20 — прецизионный прибор класса точности 0,1 с широким диапазоном рабочих частот 25 Гц — 1 МГц и высокой скоростью измерений до 25 измерений/сек.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование рентгенограмм пленок SBT (рис. 2), отожженных при различных температурах, показывает, что кристалличность пленок

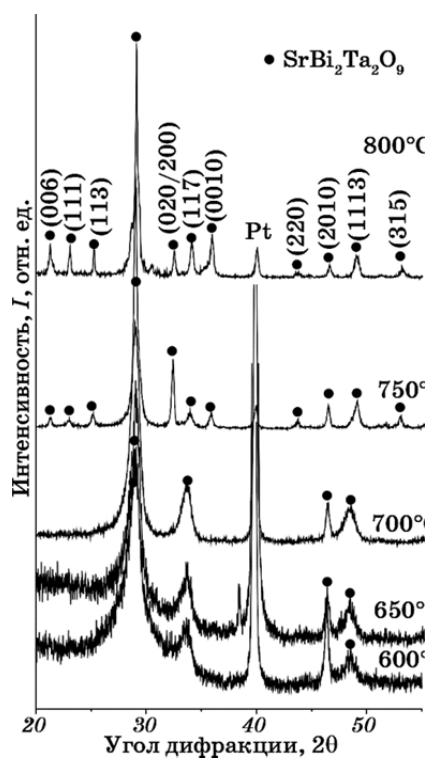


Рис. 2. Рентгенограммы SBT-плёнок в зависимости от температуры отжига в атмосфере кислорода.

возрастает с температурой отжига, о чем свидетельствует уменьшение полуширины пика (115).

Интенсивный узкий пик при $2\theta \cong 28^\circ$, наблюдаемый при температурах отжига образцов 750°C и 800°C , относится к основному пику (115) фазы SBT, который указывает на образование фазы перовскита в SBT. Второй узкий пик $2\theta \cong 40^\circ$ относится к платиновому электроду с ориентацией платины (111).

При температуре отжига $600\text{--}650^\circ\text{C}$ наблюдается начало образования фазы перовскита, о чем свидетельствует появление широкого основного пика (115) и дополнительных (2010), (1113). При температуре отжига $650\text{--}700^\circ\text{C}$ возникает еще одна группа пиков ($45^\circ > 2\theta > 50^\circ$), которая соответствует образованию фазы перовскита. Для образцов, отожженных при температуре $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение часа, интенсивность пиков возрастает, что свидетельствует о завершении фазового преобразования. При температуре отжига 800°C пики фазы перовскита становятся более резкими, что указывает на повышение степени кристалличности материала. При температуре обработки выше 700°C положения максимумов пиков

сдвигаются вправо, и пики, соответствующие фазе перовскита, становятся доминирующими, а их интенсивность увеличивается.

Исследована также морфология поверхности синтезированных золь-гель-методом SBT-плёнок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в зависимости от температуры обработки (рис. 3, 4).

При исследовании АСМ-изображений можно проследить изменение структуры поверхности, а также процесс образования зёрен на поверхности SBT-плёнок в зависимости от температуры обработки. Обработку изображений выполняли с использованием модульной программы анализа данных сканирующей зондовой микроскопии

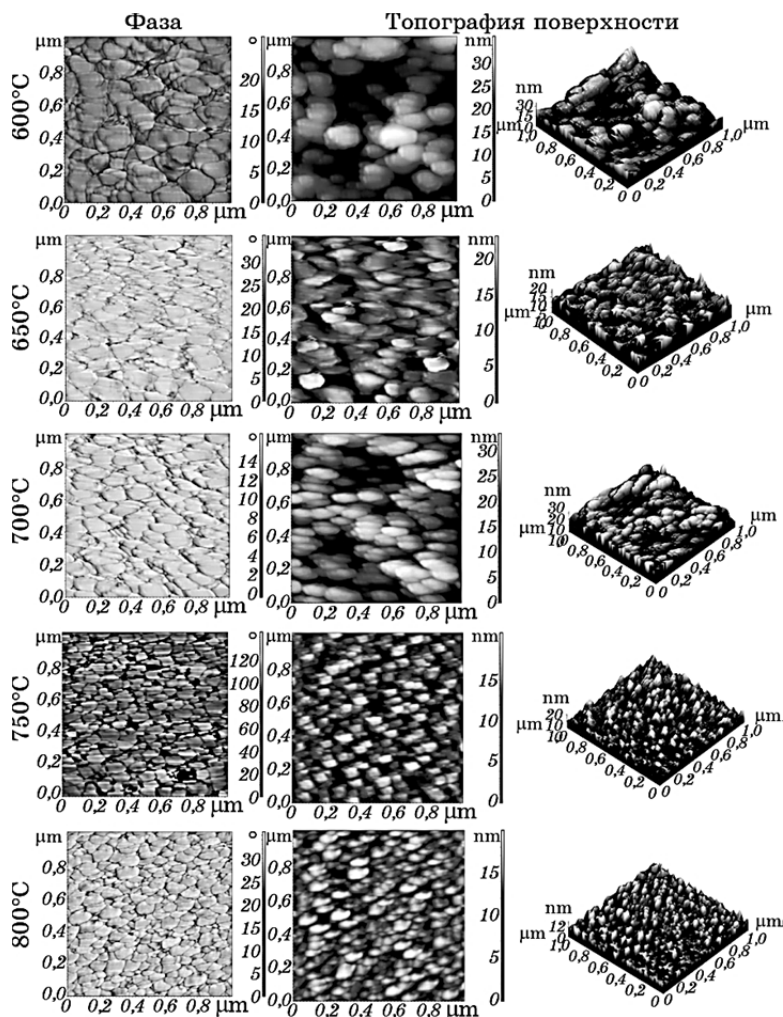


Рис. 3. АСМ-изображение SBT-плёнок в зависимости от температуры отжига в атмосфере кислорода.

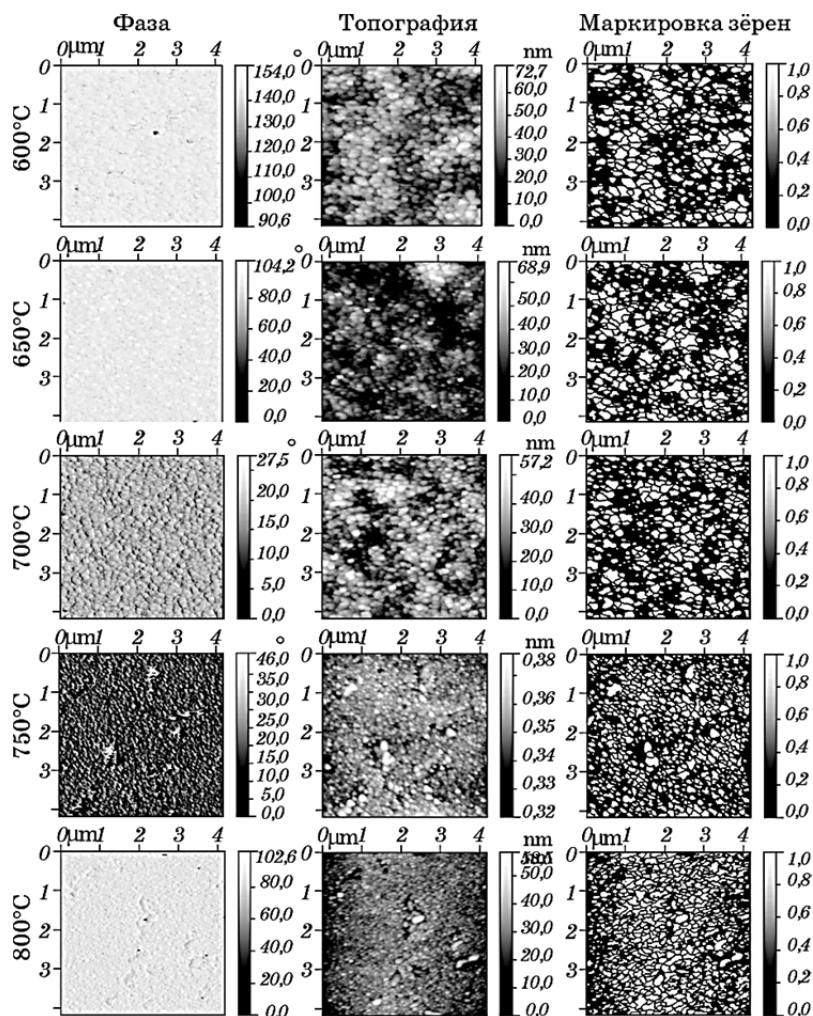


Рис. 4. АСМ-изображение SBT-плёнок в зависимости от температуры отжига в атмосфере кислорода после обработки в модульной программе Gwyddion.

Gwyddion (рис. 4). Для уменьшения погрешности статистической обработки анализ АСМ-изображений выполняли на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры (рис. 5).

При увеличении температуры отжига от 650 до 700°C наблюдается уменьшение зерна до 97–98 нм и увеличение числа зёрен соответственно. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 750–800°C, крупные, различные по размерам кристаллические зерна превращаются в мелкие, одинаковые по размерам зерна порядка 80 нм (см. табл. 1).

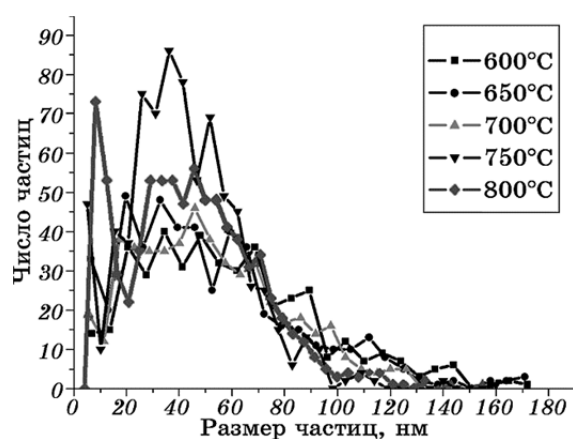


Рис. 5. Распределение частиц по размерам SBT-плёнок на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры отжига.

ТАБЛИЦА 1. Характеристика зёрен SBT-плёнок на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры отжига.

Характеристика	$T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C}$				
	600	650	700	750	800
Число зёрен	432	488	505	765	816
Шероховатость R_a , нм	6,05	4,72	5,31	4,03	3,73
Средний размер зерна, нм	110	98	97	80	82

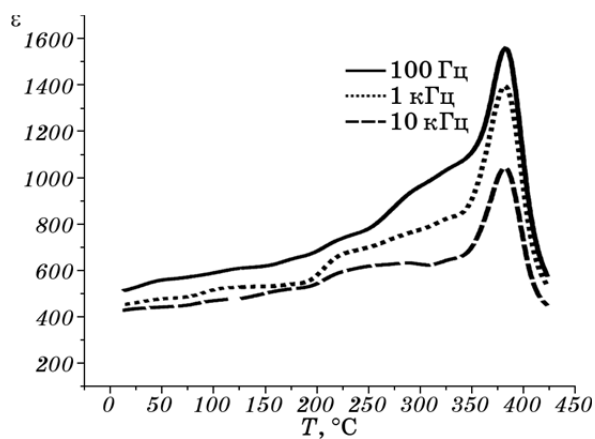


Рис. 6. Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости SBT-плёнки, отожженной при температуре 750°C в течение 60 минут.

Снижение температуры Кюри T_K является показателем снижения стабильности сегнетоэлектрической фазы SBT-структур. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры $\varepsilon = f(T)$ исследовали при помощи измерителя иммитанса Е7-20.

Как было показано ранее, при термообработке 750–800°C в атмосфере кислорода наблюдается более равномерное распределение зёрен по поверхности. Эти данные согласуются с ростом сегнетоэлектрических свойств SBT-пленки, отожженной при термообработке 750°C.

Полученная золь–гель-методом SBT-плёнка, отожженная при температуре 750°C в течение 60 минут, имеет максимум на кривой диэлектрической проницаемости при температуре Кюри $T_K = 300–370^\circ\text{C}$, что свидетельствует о сегнетоэлектрических переходах в парафазе. Из рисунка 6 видно, что SBT-плёнки характеризуются максимальной диэлектрической проницаемостью на частоте 100 Гц. Характер кривых частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости SBT-плёнки свидетельствует о хорошей стехиометрии фазового состава SBT.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь–гель-методом синтезированы SBT-плёнки с общей формулой $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. При формировании SBT-плёнок применялась методика послойного нанесения золя методом центрифугирования с последующей термообработкой каждого слоя при температуре 300°C в течение 5 минут. В качестве подложки использовали монокристаллический кремний с платиновым подслоем. Результаты рентгеновских исследований показывают, что при получении SBT-плёнок золь–гель-методом, формирование фазы перовскита начинается при температуре 700°C и завершается в диапазоне 750–800°C. Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии показало, что при термообработке в атмосфере кислорода при 750°C наблюдается более равномерное распределение зёрен по размерам. Полученная золь–гель-методом SBT-плёнка, отожженная при температуре 750°C в течение 60 минут, имеет максимальный пик диэлектрической проницаемости на частоте 100 Гц при температуре Кюри $T_K = 300–370^\circ\text{C}$, что свидетельствует о сегнетоэлектрических переходах в парафазе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. С.-Н. Park, J.-Н. Kim, М.-С. Kim, Y.-G. Son, and М.-S. Won, *Appl. Surf. Sci.*, **249**: 16 (2005).
2. J. Y. Son, B. G. Kim, and J. H. Cho, *Thin Solid Films*, **500**: 360 (2006).
3. R. R. Das, P. Bhattacharya, W. Pérez, and R. S. Katiyar, *Ceramics*

- International*, **30**: 1175 (2004).
4. V. Joshi, J. D. Cuchiaro, J. W. Bacon, N. Solayappan, and C. A. Araujo, *Ferroelectric Properties of Non Stoichiometric Layered Perovskites* (Symetrix Corporation, 5055 Mark Dablins Blvd., Colorado Springs, CO 80918, U.S.A.).
 5. N. L. Amsei, A. Z. Simoes, A. A. Cavaleiro, S. M. Zanetti, E. Longo, and J. A. Varela, *J. Alloys Compd.*, **454**: 61 (2008).
 6. D. Nečas and P. Klapetek, *Gwyddion—Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) Data Analysis Software* (Electronic resource: 2008). Mode of access: <http://gwyddion.net> (Data of access: 20.03.2012).