

УДК 546.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА И ТИПА ПРИМЕСИ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ В ПЛЕНКАХ $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$

В.В. Сидский¹, А.В. Семченко¹, А.Г. Рыбаков¹, В.В. Колос², А.С. Турцевич²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

EFFECT OF THE ANNEALING TEMPERATURE AND TYPE OF IMPURITIES ON THE SIZE OF THE NANOPARTICLES $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$

V.V. Sidsky¹, A.V. Semchenko¹, A.G. Rybakov¹, V.V. Kolos², A.S. Turtsevych²

¹F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

²JSC «INTEGRAL», Minsk, Belarus

В работе приведены данные по установлению влияния примеси Nb, La и температуры отжига на структурные характеристики слоёв $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$. В качестве методов исследования использовались атомно-силовая микроскопия и метод дифракции рентгеновских лучей.

Ключевые слова: золь-гель метод, сегнетоэлектрик, золь, термообработка, SBT-плёнка, перовскит, метод рентгеноструктурного анализа, метод атомно-силовой микроскопии.

The data of the influence of the impurity Nb, La and annealing temperature on the structural characteristics of the layers $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ are discussed. As research methods the atomic force microscopy and X-ray diffraction method were used.

Keywords: sol-gel method, ferroelectric sol, heat treatment, SBT-film perovskite, X-ray diffraction method, method of atomic force microscopy.

Введение

Идеальный материал для использования в качестве конденсаторного слоя в памяти FRAM должен иметь высокую остаточную поляризацию, низкое коэрцитивное напряжения и определенную температуру Кюри (намного выше, чем рабочая температура устройства и ниже, чем температура пленкообразования), причем скорость переключения материала должна быть на уровне наносекунд. Сегнетоэлектрический конденсатор должен обладать такими важными характеристиками для военных и космических применений, как выносливость и радиационная стойкость. Поиск новых материалов для использования в качестве сегнетоэлектрических структур является актуальной задачей. На сегодняшний день известны два семейства материалов, ЦТС и SBT, которые были широко исследованы для использования в качестве конденсатора FRAM. Исследователи приложили много усилий для улучшения свойств слоистых сегнетоэлектриков со структурой перовскита путем добавления альтернативных катионов или их заменой [1]–[4].

Метод получения сегнетоэлектриков оказывает заметное влияние на эволюцию свойств материалов в период эксплуатации. 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.

Поэтому метод получения сегнетоэлектриков должен не только снабдить материал требуемыми свойствами, но и обеспечить стабильность этих свойств или заданное изменение их во времени при воздействии внешних факторов. Методы [6] получения сегнетоэлектриков являются достаточно многочисленными и разнообразными. В частности, к химическим методам следует отнести золь-гель-технологии, гидротермальный синтез, реакции в расплавах солей, седиментацию, восстановление из оксидов и других соединений, термическое разложение веществ и т. д. Применение золь-гель метода для синтеза конденсаторных слоёв SBT может обеспечить высокое качество на подложках большой площади при относительно низкой стоимости технологического процесса.

1 Методика эксперимента

В качестве исходных соединений использовали неорганические соли металлов класса ОСЧ. Молярное соотношение между стронцием, висмутом и танталом составляло 1:2:2, содержание лантана или ниобия составляло 0,2 моля. Пленки наносили 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 проводили повторный отжиг, с целью формирования структуры перовскита, в атмосфере кислорода при температуре 600°C – 800°C в течение 60 мин.

Наноструктурные свойства тонких плёнок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$, в зависимости от температуры, исследовали 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 Брегга – Брентано) с использованием $\text{Cu K}\alpha 1$ и $\text{K}\alpha 2$ -излучения. Съёмка проводилась 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].

2 Результаты и обсуждение

Исследование рентгенограмм плёнок SBT (рисунок 2.1), отожженных при различных температурах, показывают, что кристалличность плёнок возрастает с температурой отжига, о чем свидетельствует уменьшение ширины пика (115).

Интенсивный узкий пик при $2\theta \approx 28^\circ$, 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 $2\theta \approx 40^\circ$ соответствует платине с ориентацией (111) (электрод).

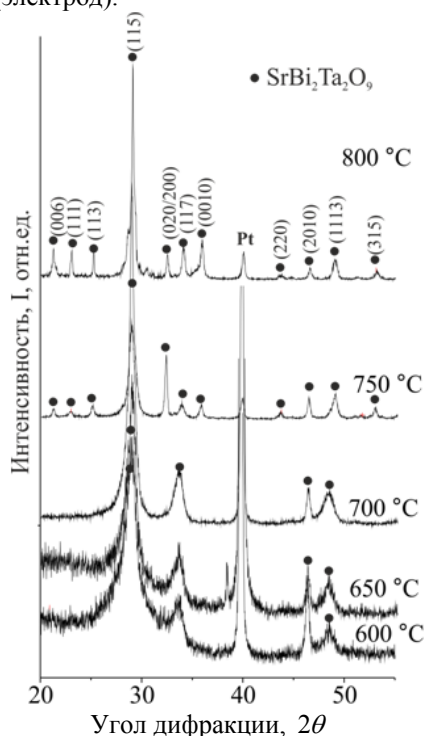


Рисунок 2.1 – Рентгенограммы SBT-плёнок в зависимости от температуры отжига в атмосфере кислорода

При температуре отжига 600–650°C наблюдается начало образования фазы перовскита, о чем свидетельствует появление широкого основного пика (115) и дополнительных (2010), (1113). При температуре отжига 650–700°C возникает еще одна группа пиков ($45^\circ > 2\theta > 50^\circ$), которая соответствует образованию фазы перовскита. Для образцов, отожженных при температуре отжига 750–800°C в течение часа, интенсивность пиков возрастает, что свидетельствует о завершении формирования фазы преобразования. При температуре отжига 800°C пики фазы перовскита становятся более резкими, указывающими на повышение степени кристалличности материала. При этом, 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 (рисунок 2.2).

При исследовании АСМ-изображений можно проследить изменение топографии поверхности, а также процесс образования зёрен на поверхности SBT-плёнок в зависимости от температуры обработки. Обработку изображений проводили с использованием модульной программы анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion. Для уменьшения погрешности статистической обработки анализ АСМ-изображений проводили на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры.

Таблица 2.1 – Характеристика зёрен SBT-плёнок на площади поверхности 4×4 мкм в зависимости от температуры

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

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 грубые, различные по размерам кристаллические зерна превращаются в мелкие, одинаковые по размерам зерна порядка 80 нм. Эти данные согласуются с ростом сегнетоэлектрических свойств SBT-пленки, отожженной при температуре 750°C.

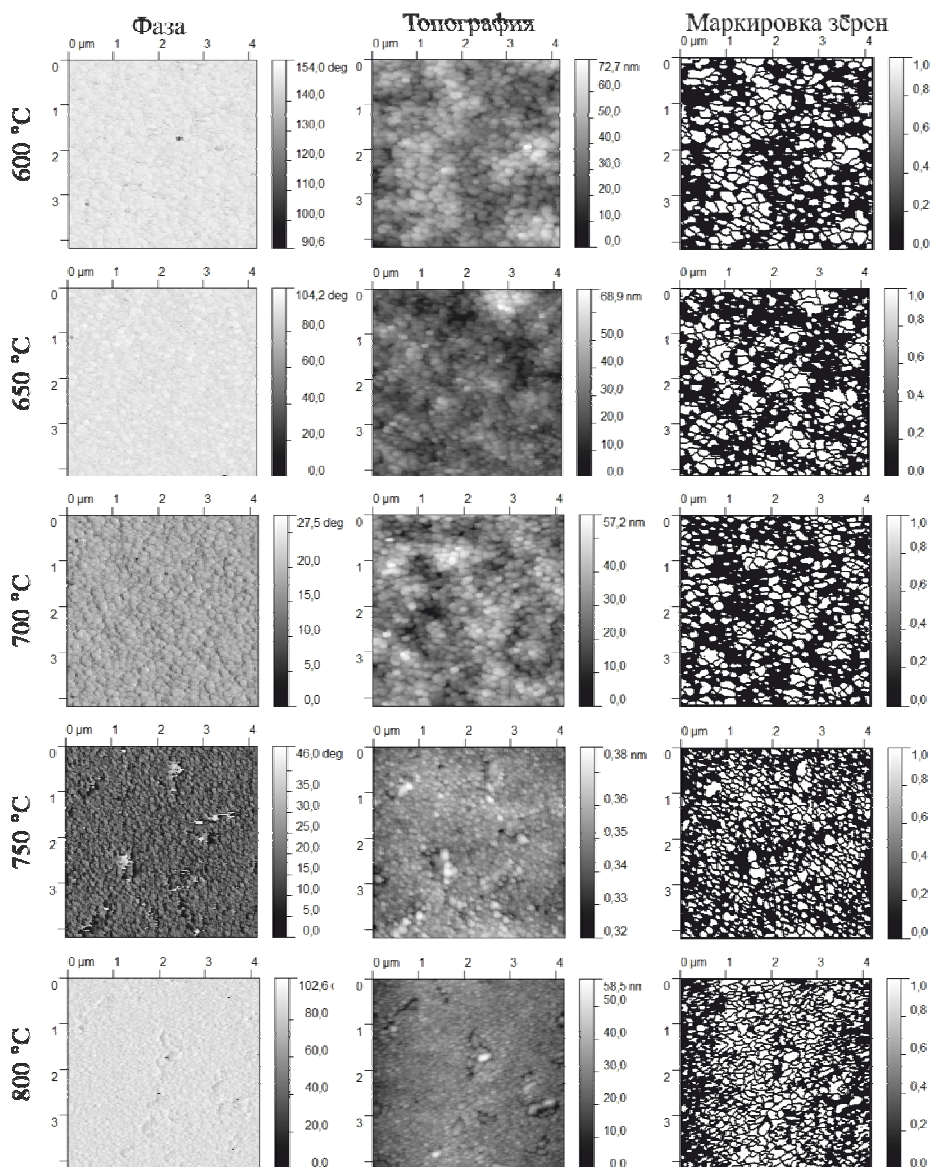


Рисунок 2.2 – АСМ-изображение SBT-плёнок в зависимости от температуры отжига в атмосфере кислорода после обработки в модульной программе Gwyddion

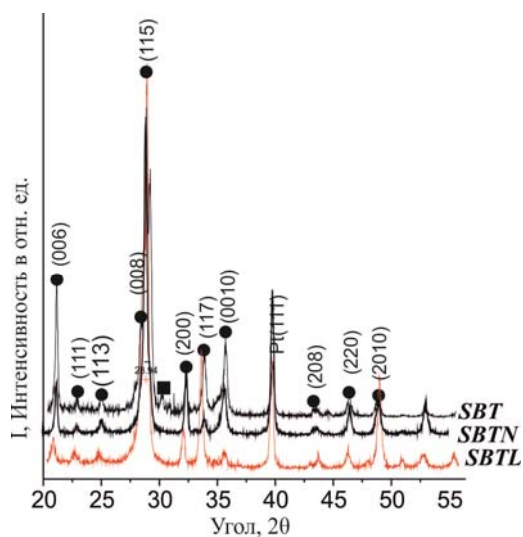


Рисунок 2.3 – Рентгенограммы плёнок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ в зависимости от примеси Nb, La

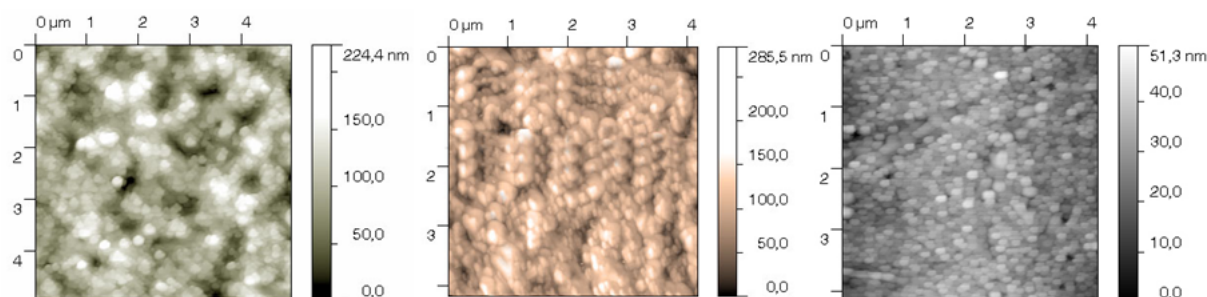


Рисунок 2.4 – АСМ-изображение плёнок $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ в зависимости от примеси Nb, La

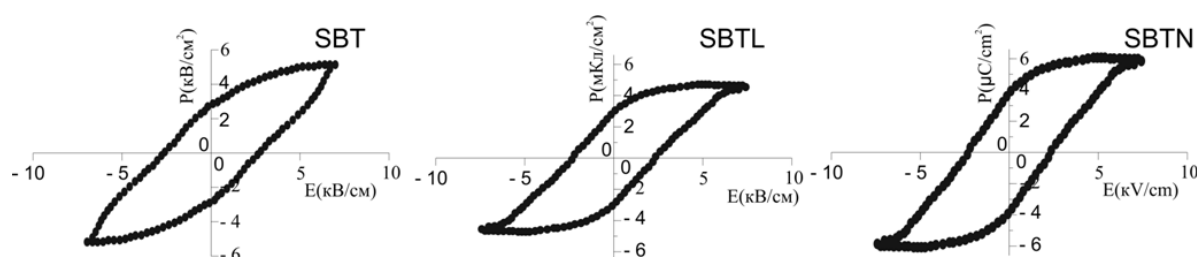


Рисунок 2.5 – Петли гистерезиса $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ -плёнок

Анализ рентгенограммы SBTN-плёнки показал, что незначительная замена Ta на Nb в SBTN решетке приводит к заметному увеличению степени кристалличности SBTN-плёнки по сравнению с содержанием фазы в плёнке SBT. Аналогичный эффект наблюдается в SBTL-плёнках. Доля перовскитоподобной фазы увеличивается для SBTL-плёнки по сравнению с SBT-плёнкой, и остаётся на одном уровне с SBTN-плёнкой.

Таблица 2.2 – Характеристика зёрен на поверхности SBTL-, SBTN-плёнки, полученные методом золь-гель (размер области составляет 4×4 мкм)

Характеристика	SBTL-film	SBTN-film
Число зёрен	225	379
Шероховатость, R_a , нм	10	17,6
Средний размер зерна, нм	105	80

В таблице приведена статистика зерен на поверхности SBTN и SBTL-плёнок, полученных золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния с платиновым подслоем. Средний размер частиц на поверхности SBTN-плёнки составляет около 80 нм, а размер зерна на поверхности SBTL-плёнки – около 105 нм. Шероховатость SBTL-плёнки на поверхности монокристаллического кремния с платиновым подслоем почти в 2 раза меньше чем на поверхности SBTN-плёнки. Частицы SBTL-плёнки на поверхности монокристаллического кремния имеют более «плоскую» форму по сравнению с частицами на поверхности SBT-плёнки. На первый взгляд, увеличение

размера зерна в SBTL-плёнке не является преимуществом, однако некоторые исследователи указывают, что рост размера сегнетоэлектрических частиц до более 100 нм приводит к улучшению сегнетоэлектрических характеристик материала.

На рисунке 2.5 приведены петли гистерезиса $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ -плёнок в зависимости от примеси Nb, La. Из рисунка видно, что наличие катионной примеси приводит как к увеличению значения остаточной поляризации, так и к оптимизации формы петли гистерезиса в SBTN и SBTL плёнках по сравнению с SBT-плёнкой. Дополнительное введение примеси La в SBT ведёт к нелинейным изменениям сегнетоэлектрических свойств.

Заключение

Таким образом, в ходе исследования было обнаружено, 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 термобработке 750°C в атмосфере кислорода наблюдается более равномерное распределение зёрен по размерам. Доля перовскитоподобной фазы увеличивается для $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ -плёнок по сравнению с SBT-плёнкой. Незначительная замена Ta на Nb в SBT решетке приводит к заметному увеличению степени кристалличности SBTN-плёнки по сравнению с содержанием фазы в плёнке SBT, а также к заметному увеличению остаточной поляризации P_r , по сравнению с SBT и SBTL-плёнками, но незначительно влияет на

коэффициентную силу E_c . Выявлено влияние примеси на средний размер наночастиц в $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ -пленке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Impedance study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.9}\text{V}_{0.1})_2\text{O}_9$ ferroelectrics* / Wu Yun [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – В. 86. – P. 70–78.

2. *Jaffe, B.* Determination of the piezoelectric coefficients d_{ij} of PZT ceramics and composites by laser interferometry / B. Jaffe, Jr. W.R. Cook, H. Jaffe // *Journal of the European Ceramics*. – 2001. – Vol. 21, № 10–11. – P. 1387–1390.

3. *European standard EN 50324–2:2002 – CENELEC European Committee for Electrotechnical Standardization* / Piezoelectric properties of ce-

ramic materials and components. Part 2 : Methods of measurement – Low power, Accessed on: 2002.

4. *Influence of layer defects on the damping in ferroelectric thin films* / S.H. Kim [et al.] // *Appl. Phys.* – 2003. – № 42. – P. 5952.

5. *Varela Structural and microstructural characterization of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.48}\text{W}_{0.02})_2\text{O}_9$ powders* / N.L. Amsei [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – № 454. – P. 61–65.

6. *Кушков, В.Д.* Формирование стеклообразной структуры оксидных пленок, осаждаемых в вакууме при различной температуре подложек / В.Д. Кушков, А.М. Заславский, А.В. Мельников // *Физ. и хим. стекла*. – 1991. – Т. 17, № 6. – С. 506–508.

Поступила в редакцию 08.07.14