

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА
НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ**

**С.А. Хахомов¹, А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹, В.В. Васькевич¹, А.А. Маевский¹,
О.И. Тюленкова¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹, О.В. Пахомов², А.В. Еськов²,
А.А. Старков², А.Л. Холкин², В.А. Пилипенко³**

¹*Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины*

²*Университет ИТМО, Санкт-Петербург*

³*ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск*

**INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND CONDITIONS
OF THE SOL-GEL PROCESS ON THE PROPERTIES OF BARIUM-STRONTIUM
TITANATE FERROELECTRIC THIN FILMS**

**S.A. Khakhomov¹, A.V. Semchenko¹, V.V. Sidsky¹, V.V. Vaskevich¹, A.A. Maeovsky¹,
O.I. Tyulenkova¹, V.E. Gaishun¹, D.L. Kovalenko¹, O.V. Pakhomov², A.V. Es'kov²,
A.A. Starkov², A.L. Kholkin², V.A. Pilipenko³**

¹*Francisk Skorina Gomel State University*

²*ITMO University, St. Petersburg*

³*JSC «INTEGRAL», Minsk*

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния особенностей синтеза золь-гель методом, состава и термообработки на микроструктуру, топографию поверхности и сегнетоэлектрические свойства тонких золь-гель пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,8; 0,9; 1$).

Ключевые слова: пленки BST, золь-гель метод, сегнетоэлектрики, гидролиз, поликонденсация, отжиг, сегнетоэлектрические свойства.

Для цитирования: Влияние состава и условий золь-гель процесса на свойства сегнетоэлектрических тонких пленок титаната бария-стронция / С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, В.В. Васькевич, А.А. Маевский, О.И. Тюленкова, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, О.В. Пахомов, А.В. Еськов, А.А. Старков, А.Л. Холкин, В.А. Пилипенко // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 4 (49). – С. 45–50. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_45

Abstract. The results of study of the influence of the features of sol-gel synthesis, composition and thermal treatment on the microstructure, surface topography and ferroelectric properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,8; 0,9; 1$) thin sol-gel films are presented.

Keywords: BST films, sol-gel method, ferroelectrics, hydrolysis, polycondensation, annealing, ferroelectric properties.

For citation: Influence of the composition and conditions of the sol-gel process on the properties of barium-strontium titanate ferroelectric thin films / S.A. Khakhomov, A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, V.V. Vaskevich, A.A. Maeovsky, O.I. Tyulenkova, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, O.V. Pakhomov, A.V. Es'kov, A.A. Starkov, A.L. Kholkin, V.A. Pilipenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2021. – № 4 (49). – P. 45–50. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_45 (in Russian)

Введение

Среди множества материалов в последние годы особое внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрические тонкие пленки. Сегнетоэлектрики в виде тонких плёнок являются удобными объектами как для исследования размерных эффектов, так и для технических приложений. Перовскитные тонкие пленки титаната бария-стронция с общей формулой $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) с составом, близким к фазовой границе, являются перспективными сегнетоэлектрическими материалами для широкого круга практических приложений [1]–[3]. Тонкие пленки

титанатов типа перовскита, такие как BaTiO_3 и $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ широко используются в различных интегрированных устройствах (динамическая память с произвольным доступом (DRAM), разделительные конденсаторы, пироэлектрические инфракрасные (ИК) датчики и пьезоэлектрические микроактиоаторы). Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ существенно зависят от содержания бария. При комнатной температуре $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ является сегнетоэлектриком, если содержание бария находится в диапазоне $x = 0,7–1$, и парапараптиком, если содержание бария находится в диапазоне $x = 0–0,7$ [4].

Тонкие пленки BST могут быть синтезированы различными методами [1], [2]. Золь-гель метод имеет преимущества перед другими методами в чистоте, однородности, стоимости, контроле процесса и возможности осаждения тонких пленок на подложках большой площади.

Целью настоящего исследования являлось получение сегнетоэлектрических тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) золь-гель методом и исследование влияния содержания Ba и дополнительного отжига на микроструктуру, поверхность и сегнетоэлектрические свойства полученных тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 1; 0,9; 0,8$).

1 Методика проведения синтеза и измерений

Золь-гель методом были синтезированы тонкие пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различным соотношением Ba и Sr ($x = 0,8; 0,9; 1$). В качестве исходных соединений использовались ацетат бария $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99,5%, BDH Chemicals), ацетат стронция $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99%, Aldrich) и изопропоксид титана (IV) (97%, Aldrich). В качестве растворителя использовали уксусную кислоту CH_3COOH (99,8%, Merck), в качестве стабилизатора был выбран 2-метоксизтанол. На первой стадии ацетаты бария и стронция растворяли в уксусной кислоте и в 2-метоксизтаноле отдельно (раздельный гидролиз (РГ)) или в одной ёмкости (общий гидролиз (ОГ)) [3], затем перемешивали при 60°C в течение 60 мин на «плите-мешалке». Состав пленкообразующих растворов приведён в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Составы пленкообразующих растворов

Состав пленки	Краткое обозначение	Va, моль	Sr, моль	№ образца (вид гидролиза)
$\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$	BST 0,8	0,8	0,2	1 (РГ)
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	BST 0,9	0,9	0,1	2 (РГ)
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$	BST 0,9	0,9	0,1	2 (ОГ)
BaTiO_3	BT	1	0	3 (РГ)

Полученные растворы наносили методом центрифugирования на поверхность пластин монокристаллического кремния с платиновым подслоем. После каждого нанесения слоя пленки предварительно сушили в печи (SNOL) в течение 5 минут при температуре 250°C . После нанесения пятого слоя проводили отжиг при температуре 550°C в течении часа.

Морфология поверхности пленок была определена при помощи металлографического микроскопа XJM500, а фотографии были сделаны с помощью цифровой камеры Levenhuk M1400 PLUS.

Сегнетоэлектрические свойства полученных образцов исследованы по методике, описанной в [3].

2 Результаты исследований и их обсуждение

Представлены исследования топографии поверхности и остаточной поляризации многослойных образцов титаната бария-стронция в зависимости от методики получения (раздельный гидролиз и общий гидролиз всех компонентов), содержания бария и от дополнительного отжига.

Суть металлографического метода обнаружения дефектов заключается в получении информации о дефектном составе путем визуального и микроскопического анализа особенностей рельефа его поверхности (рисунок 2.1).

В результате применения раздельного гидролиза наблюдается уменьшение количества дефектов на поверхности пленок и, как следует из рисунков 2.2–2.3, рост остаточной поляризации для полученных BST и BT пленок. Это связано с тем, что на стадии приготовления золя при использовании одного и того же растворителя раздельный гидролиз проходит полностью для каждого из соединений металлов в отличие от совместного гидролиза, где из-за различных скоростей реакции некоторые металлы гидролизуются не полностью, что приводит к увеличению результативности внешних воздействий, приводящих к растрескиванию пленки (рисунок 2.2). При неполной гидролизации металлов наблюдается нарушение целостности поверхности пленки BST. В процессе формирования (при применении раздельного гидролиза) тонких сегнетоэлектрических пленок BST происходит релаксация механических напряжений вследствие перехода послойного механизма роста к островковому, за счет чего снижается растрескивание пленки.

На рисунке 2.2 приведены петли гистерезиса для BST-пленок, полученных без дополнительного отжига. В целом, тонкие пленки, состоящие из более крупных зерен, имеют лучшие петли гистерезиса поляризационного электрического поля с более высокой остаточной поляризацией, незначительно растущей с увеличением содержания Ba. Результаты остаточной поляризации P_{ocm} и коэрцитивной силы E_{cozr} представлены в таблице 2.1.

После дополнительного отжига тонких пленок BST значения P_{ocm} и E_{cozr} существенно увеличились (рисунок 2.3), за исключением пленки, синтезированной с применением общего гидролиза. Значения остаточной поляризации P_{ocm} и коэрцитивной силы E_{cozr} представлены в таблице 2.1.

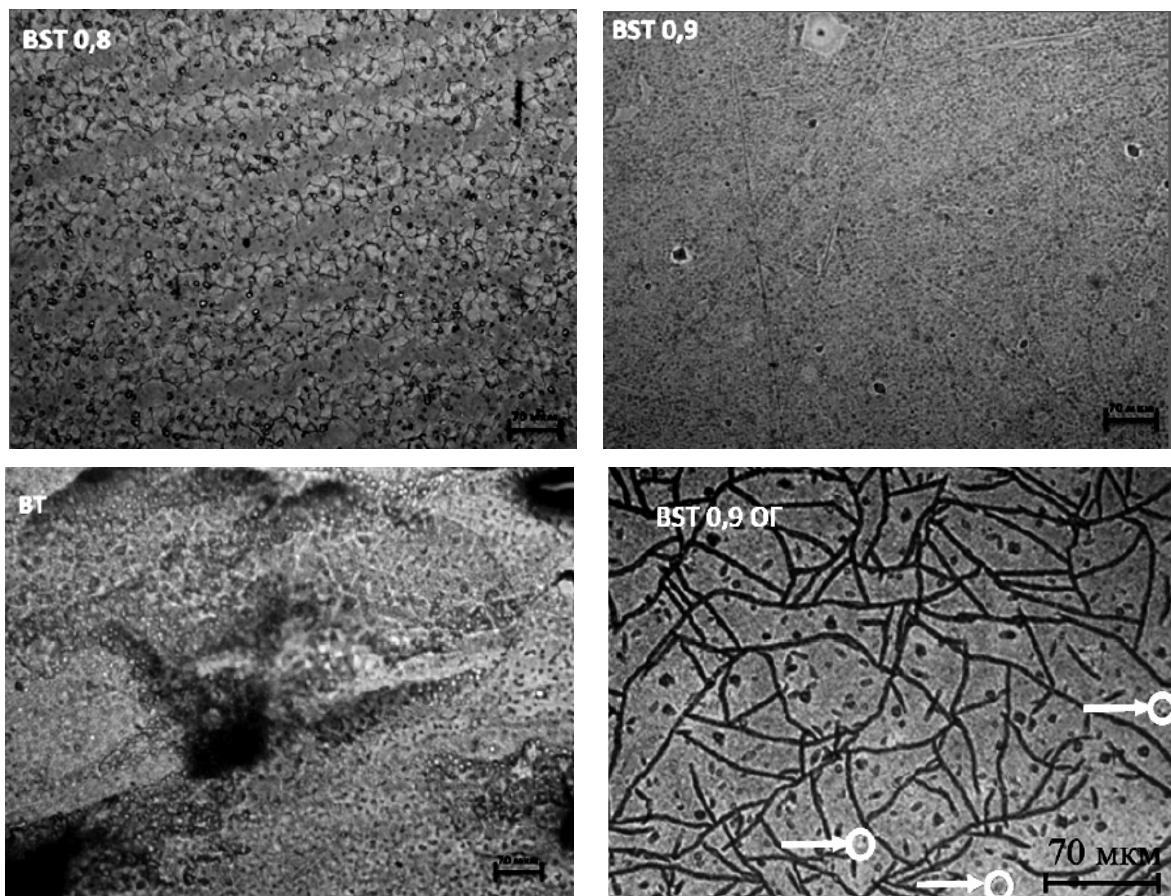


Рисунок 2.1 – Микрофотографии золь-гель пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различным соотношением Ba и Sr ($x = 0,8; 0,9; 1$), полученные с использованием раздельного (РГ) и общего гидролиза (ОГ)

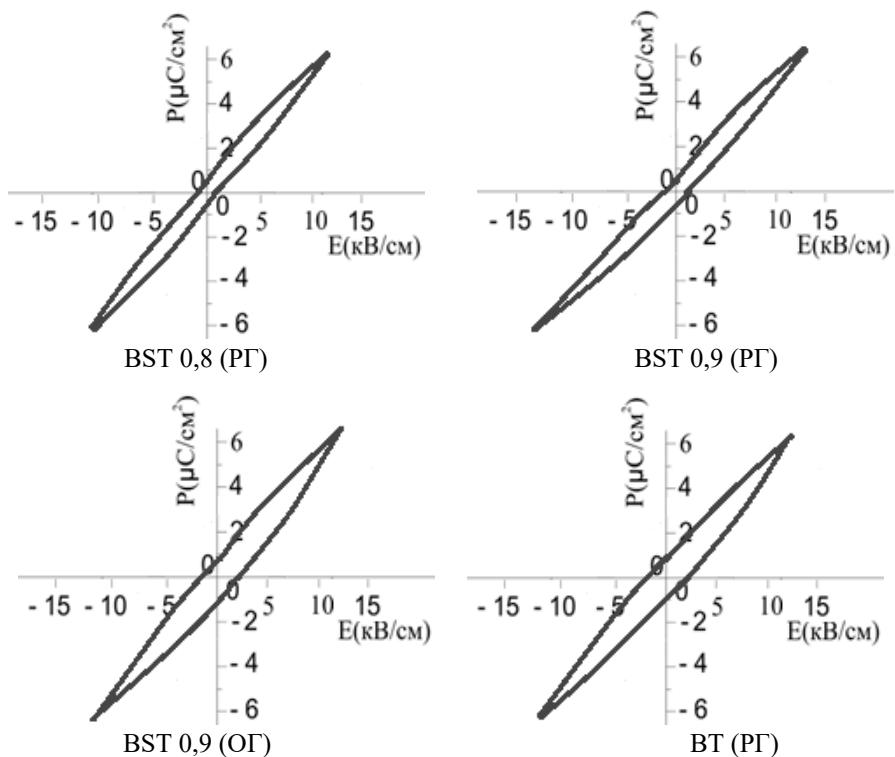


Рисунок 2.2 – Петли гистерезиса BST-пленок (без дополнительного отжига) с использованием раздельного (РГ) и общего гидролиза (ОГ)

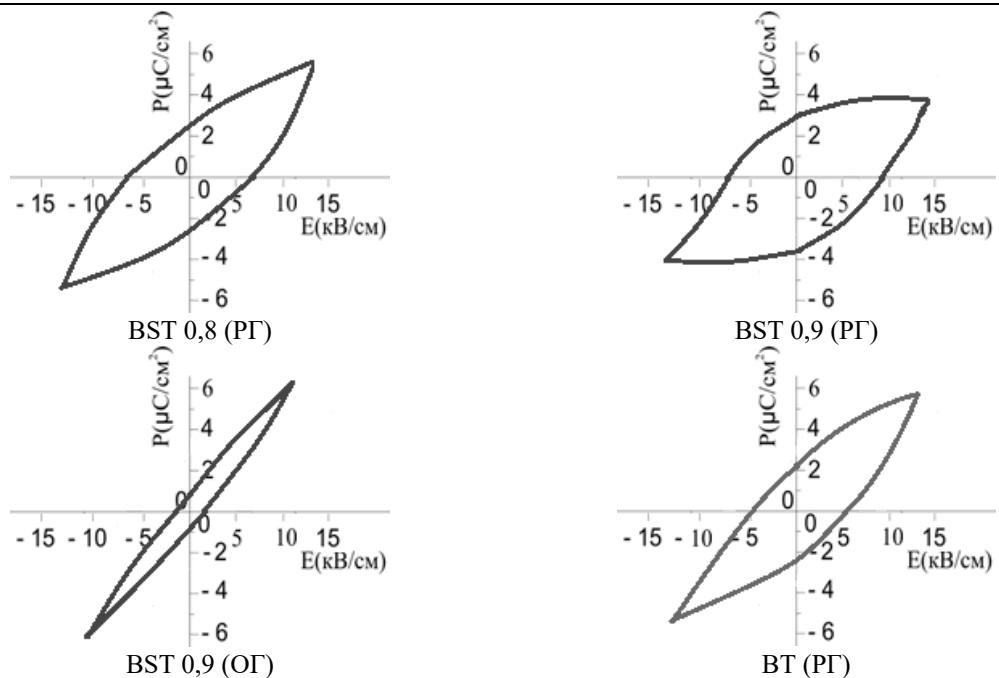


Рисунок 2.3 – Петли гистерезиса BST-пленок (с дополнительным отжигом) с использованием раздельного (РГ) и общего гидролиза (ОГ)

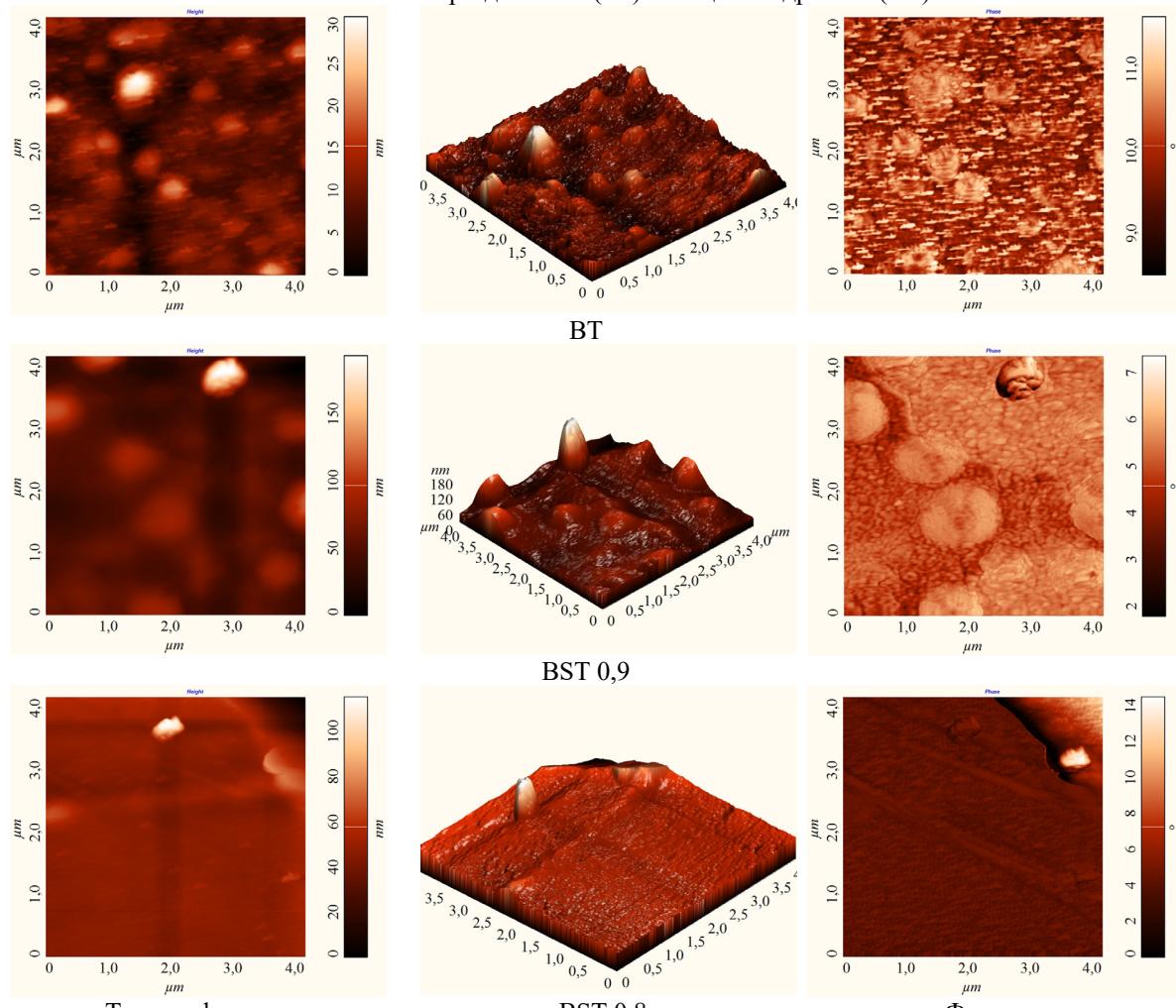


Рисунок 2.4 – АСМ изображения топографии поверхности BST-пленок, синтезированных с применением раздельного гидролиза (с дополнительным восстановительным отжигом)

Таблица 2.1 – Сегнетоэлектрические свойства BST-пленок, полученных золь-гель методом без дополнительного отжига с дополнительным отжигом

Образец	BST 0,8	BST 0,9 (ОГ)	BST 0,9	ВТ
P_{ocm} , мкКл/см ²	0,6 2,6	0,8 0,8	1,2 3,2	1,2 2,2
$E_{kозр}$, кВ/см	1 7	1,5 1,0	1,5 8,0	2 5

На рисунке 2.4 приведены ACM изображения топографии поверхности BST-пленок с различными концентрациями бария-стронция, полученных с применением раздельного гидролиза и с дополнительным восстановительным отжигом. Видно, что пленка BST 0,9 имеет крупнозернистую структуру. Характер поверхности определяется в значительной степени соотношением между свободной энергией свободной поверхности и свободной энергией межзеренных границ (ионы в области границ зерен и в приповерхностном слое обладают избыточной свободной энергией по сравнению с ионами в объеме зерен). Одной из причин формирования зерен в слое BST является рассогласование в параметрах кристаллических решеток с подложкой. Минимизация энергии упругих механических напряжений в системе «зародыш – подложка» может приводить к некоторой азимутальной разориентации стабильных островков, формирующихся на начальной стадии роста сегнетоэлектрического слоя по механизму, близкому к epitаксиальному [6]. Наблюдающаяся зависимость сегнетоэлектрических свойств от размера зерен согласуется с данными [7].

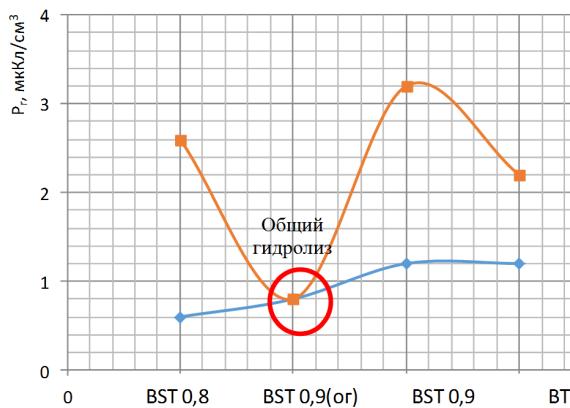


Рисунок 2.5 – Зависимость остаточной поляризации от вида гидролиза, состава пленок пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0,8; 0,9; 1$) и от наличия восстановительного отжига
(—●— до отжига, —■— после отжига)

График зависимости остаточной поляризации от концентрации Ва в тонких золь-гель пленках BST и от дополнительного отжига (рисунок 2.5) был составлен на основании таблицы 2.1. Из него следует, что оптимальные характеристики имеет тонкая пленка BST с составом BST 0,9 [8], синтезированная с применением раздельного гидролиза, отожженная при 550° С и дополнительно восстановленная при 400° С.

Выводы

Проведено исследование влияния исходного состава золя и режимов температурной нагрузки на характеристики тонкопленочных сегнетоэлектриков $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различные соотношения Ва и Sr ($x = 0,8; 0,9; 1$), синтезированных золь-гель методом. Установлено, что в результате применения раздельного гидролиза наблюдается рост остаточной поляризации для полученных BST и ВТ пленок. Как сегнетоэлектрические свойства, так и топография поверхности существенно зависят от содержания Ва, которое может быть связано с эффектом размера зерна. Для пленок BST, синтезированных с применением раздельного гидролиза, применение восстановительного отжига приводит к росту остаточной поляризации в 2,5–4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Developing history and present situation of sol-gel science / R.X. Che, H. Gao, H.B. Zhao, J.X. Fang // Journal of Yunnan University. – 2005. – № 27 (3A). – P. 378–383.*
2. *Wang, J. Basic Principle, Advance and Current Application Situation of Sol-Gel Method / J. Wang, Ch. Li, B. Xu // Chemical industry and engineering. – 2009. – № 26 (3). – P. 273–277.*
3. *Influence of the Annealing Temperature on the Structure and Properties of Bismuth Ferrites / V. Korskanov [et al.] // Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2021. – № 13 (5). – P. 05004-1–05004-7.*
4. *Влияния дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрические и оптические свойства ZnO:Al пленок, синтезированных золь-гель методом / В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, А.С. Ханна // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – № 4 (37). – С. 44–46.*
5. *Влияние температуры отжига на структуру тонких золь-гель пленок BiFeO₃, легированных самарием / С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова, А.Н. Морозовская // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 4 (45). – С. 71–74.*
6. *Диэлектрический отклик epitаксиальных пленок $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ на электрическое поле и температуру / Ю.А. Бойков, Д. Эртс,*

Т. Клаесон, А.Ю. Бойков // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 2061–2068.

7. Зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария и композита на его основе от температуры спекания / О.В. Малышкина, А.И. Иванова, Г.С. Шишков, А.А. Мартынов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2021. – Т. 24, № 1. – С. 40–47. – DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-40-47>

8. Влияние механических напряжений на диэлектрический отклик тонких сегнетоэлектрических пленок PZT / Р.А. Лалетин, А.И. Бурханов, Л.В. Жога, А.В. Шильников, А.С. Сигов, К.А. Воротилов // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 1109–1110.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант №T20P-359) и РФФИ (проект № 20-58-00061 Бел_a).

Поступила в редакцию 22.10.2021.

Информация об авторах

*Хахомов Сергей Анатольевич – д.ф.-м.н., доцент
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент
Сидский Виталий Валерьевич – к.т.н., доцент
Васькевич Василий Васильевич – научный сотрудник
Маевский Александр Артурович – магистр технических наук
Тюленкова Ольга Ивановна – старший научный сотрудник
Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м.н., доцент
Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м.н., доцент
Пахомов Олег Всеволодович – к.т.н., доцент
Еськов Андрей Владимирович – к.т.н.
Старков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент
Холкин Андрей Леонидович – к.ф.-м.н., доцент
Пилипенко Владимир Александрович – д.т.н., профессор*