

УДК 538.975

## ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО ОТНОШЕНИЯ Sr:Bi:Ta В ПЛЕНКАХ ТАНТАЛАТА ВИСМУТА-СТРОНЦИЯ $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д. А. Киселев<sup>1,2</sup>, Е. А. Куртева<sup>2</sup>, А. В. Семченко<sup>3</sup>, А. А. Бойко<sup>4</sup>,  
Л. В. Судник<sup>5</sup>, Г. В. Чучева<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук», Фрязино, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup> Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Республика Беларусь

<sup>4</sup> Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь

<sup>5</sup> Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством, Минск, Республика Беларусь

\* E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Золь-гель методом получены поликристаллические тонкие пленки танталата висмута-стронция  $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$  с различным мольным отношением Sr:Bi:Ta. Установлено формирование фазы со структурой перовскита. Фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие сегнетоэлектрическую природу синтезированных пленок  $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$ .

**Ключевые слова:** пленки танталата висмута-стронция, стехиометрия, структура перовскита, поляризация, сегнетоэлектрические свойства, петли пьезоэлектрического гистерезиса

DOI: 10.31857/S0367676524050064, EDN: OXNQID

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике становится все более распространенным [1–3]. Существует растущий спрос на multifunctional сегнетоэлектрические керамические материалы для устройств, таких как оптические датчики и преобразователи, энергонезависимая память. Применение сегнетоэлектрических пленок в микро- и нанoeлектронике основано на явлении переключения сегнетоэлектрической поляризации и наличия высоких значений диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства с произвольным доступом (FRAM) привлекают большое внимание из-за их потенциальных преимуществ, таких как энергонезависимость, неограниченные циклы записи и низкая потребляемая мощность, радиационная стойкость [4, 5]. Двухслойные тонкие пленки перовскита, такие как  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $SrBi_2Ta_2O_9$  и  $SrBi_2Nb_2O_9$  и т. д. (отвечают всем вышеперечисленным требованиям) недавно исследованы на предмет приложения в энергонезависимых FRAM.

Среди них соединения  $SrBi_2Ta_2O_9$  (SBT) и  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$  (SBTN) являются наиболее перспективным для FRAM [6]. Установление возможности регулирования сегнетоэлектрических свойств пленок на основе SBT посредством изменения стехиометрического соотношения компонентов, материала подложки и параметров синтеза (в случае золь-гель метода — это тип исходных реактивов, особенности прохождения гидролиза, температура обработки и т. д.) является актуальной научной задачей. Кроме того, важность исследования определяется перспективностью этих наноструктур для развития элементной базы современных сенсорно-информационных систем, миниатюризации и улучшения характеристик ячеек энергонезависимой памяти.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкие пленки танталата висмута-стронция получены с использованием в качестве исходных компонентов хлоридов металлов класса ОСЧ. Процентное

содержание солей стронция, висмута, тантала и растворителя в составе исходных растворов определялось исходя из стехиометрической формулы синтезируемой сегнетоэлектрической пленки. Применение золь-гель метода позволяет сформировать сегнетоэлектрическую пленку со структурой перовскита при температуре отжига 700—750 °С.

Использование методики отдельного гидролиза [7, 8] хлорида стронция, хлорида висмута и хлорида тантала для приготовления исходных растворов позволяет избежать технологических трудностей, связанных с одновременным проведением гидролиза для различных металлоорганических соединений указанных металлов, поскольку они характеризуются различными скоростями прохождения реакции. В других случаях трудно подобрать общий растворитель, практически невозможно добиться гомогенности исходного золя, существенно снижаются сроки его хранения.

Взвешивание исходных компонентов проводили с использованием портативных лабораторных весов OHAUS SPU123 серии Scout Pro с дискретностью до 0.001 г. Для повышения однородностиготавливаемых растворов и, как следствие, повышения однородности сегнетоэлектрических пленок, после смешивания исходных компонентов проводилась ультразвуковая обработка на ультразвуковой установке УЗО-44-М1 с частотой 40 кГц в течение 20—40 мин.

Золь наносился на установке SOG Semix TR8171-UD (Германия) методом центрифугирования. Перед нанесением пленок поверхность подложки подвергалась термической обработке, чтобы улучшить адгезию за счет увеличения смачиваемости поверхности нижнего электрода.

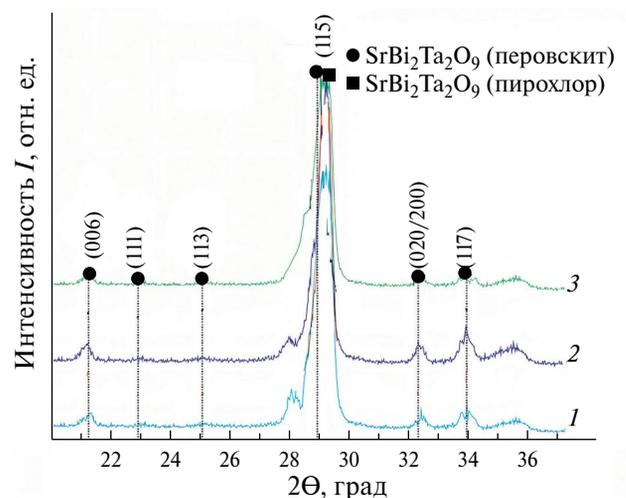
После нанесения золя пластины проходили последовательную термообработку при 100—150 °С, 200—250 °С, 300—350 °С по 60 с. Для испарения растворителя и усиления поликонденсационных процессов, образования пространственной структуры перовскита с последующим уплотнением применялся двухстадийный отжиг: первый в атмосфере кислорода при температуре 650 °С в течение 30 мин и второй при температуре 780 °С в течение 30 мин на воздухе. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний с платиновым слоем. Стадии нанесения, сушки и пиролиза повторялись до достижения желаемой толщины. Для исследования свойств сегнетоэлектрических пленок синтезированы трехслойные SBT-пленки. Таким образом, получены следующие составы: 1 —  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (мольное отношение Sr:Bi — 0.64); 2 —  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (Sr:Bi — 0.42); 3 —  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (Sr:Bi — 0.36).

Изучение фазового состава синтезированных пленок танталата висмута-стронция, полученных золь-гель методом, проведено путем рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в режиме отражения (геометрия Брегга — Брентано). Морфология поверхности и процессы переключения поляризации

тонких пленок SBT исследовались на сканирующих зондовых микроскопах Ntegra Prima (NT-MDT SI, Россия) и MFP-3D (Oxford Instruments Asylum Research) в режимах силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и Кельвин моды (КМ) с использованием кантилевера марки Asytec-02 (Oxford Instruments Asylum Research). Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы «кантилевер — образец» (~ 1.1 МГц), после чего скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [9]. Переменное напряжение составляло 1—2 В, постоянное напряжение варьировалось в диапазоне от -25 В до +25 В с шагом 1.25 В. Времена подачи импульса постоянного напряжения и регистрации сигнала пьезоэлектрического отклика после снятия напряжения составляли 12.5 мс.

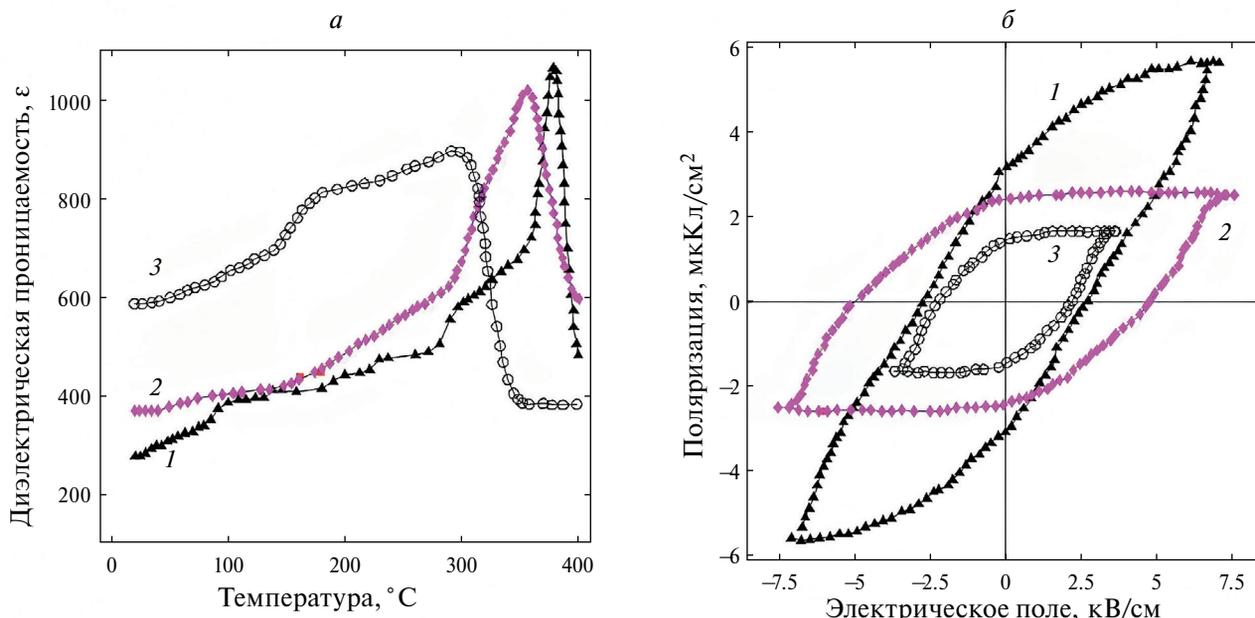
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены рентгенограммы SBT-пленок с разным мольным отношением Sr: Bi: Ta, полученных золь-гель методом. Пленки показали поликристаллическую природу с ориентацией (115), что предпочтительно для сегнетоэлектрических свойств [10]. Однако кроме фазы SBT в пленках присутствуют примеси других фаз, в том числе фаза пирохлора.



**Рис. 1.** Рентгенограммы SBT-пленок с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 —  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 2 —  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 3 —  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ .

На рисунке 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и изображения петель гистерезиса SBT-пленок, полученных золь-гель методом, с разным мольным соотношением Sr: Bi: Ta. Как следует из рисунка 2а, максимальной диэлектрической проницаемостью и самой высокой температурой Кюри характеризуется образец состава



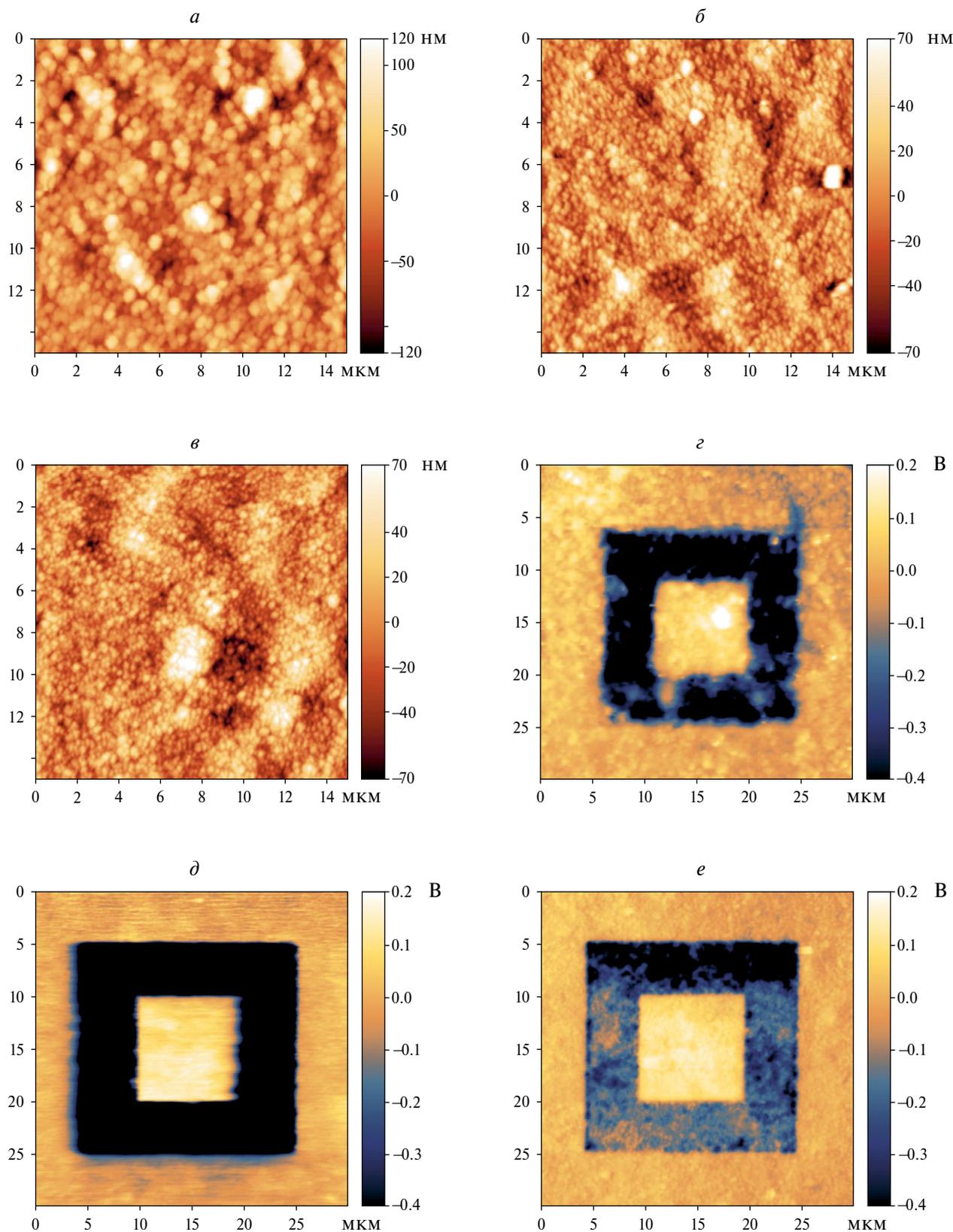
**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц (а) и полевые зависимости поляризации (б) для SBT-пленок, полученных золь-гель методом, с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 —  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 2 —  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 3 —  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ .

$\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ . Увеличение остаточной поляризации ( $P_{\text{ост}}$ ) и коэрцитивного поля ( $E_{\text{коэр}}$ ) в полученных золь-гель методом SBT-пленках происходит при приближении стехиометрического соотношения между компонентами к расчетному, что ведет к формированию структуры перовскита (рис. 1). В этом случае, «рабочим» ионом, обеспечивающим поляризационные свойства SBT-структур, является ион стронция. При снижении его содержания ниже теоретически рассчитанного значения остаточной поляризации  $P_{\text{ост}}$  резко падает (рис. 2б, образец  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ), что делает менее эффективным использование SBT-структур данного состава в качестве конденсаторных пленок в энергонезависимой памяти.

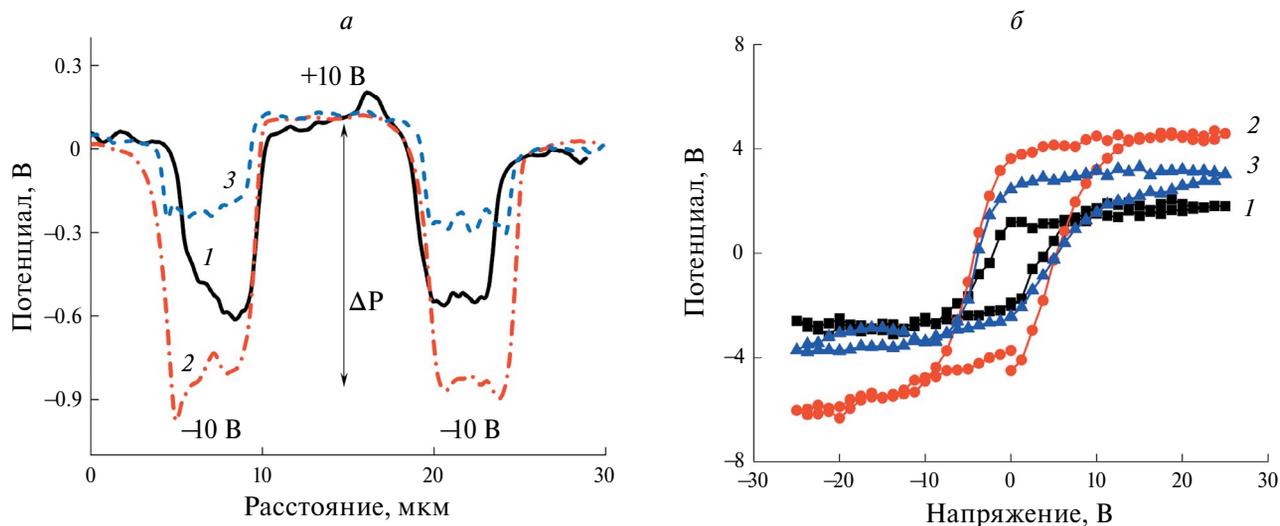
Изображения поверхности синтезированных пленок SBT с различным отношением Sr:Bi показаны на рисунках 3а–в. Как видно из представленных сканов, SBT-пленки морфологически равномерные, зерна имеют сферическую форму, посторонние загрязнения и включения на поверхности пленок отсутствуют. Согласно статистическому анализу наибольшей шероховатостью ( $R_z = 35$  нм,  $R_a = 27$  нм) обладает пленка состава  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (рис. 3а, мольное отношение Sr:Bi = 0.64). Средний размер ее кристаллитов составляет 280 нм. Для состава, близкого к стехиометрическому ( $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ , Sr:Bi = 0.42, рис. 3б), наблюдается уменьшение значений параметров шероховатости поверхности  $R_z = 20$  нм,  $R_a = 15$  нм и среднего размера зерен  $r = 150$  нм. Пленка танталата висмута-стронция с дефицитом ионов стронция ( $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ , Sr:Bi = 0.36, рис. 3в) имеет следующие характеристики поверхности:  $R_z = 20$  нм,  $R_a = 15$  нм и средний размер зерен  $r = 130$  нм.

Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок SBT исследовались в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и Кельвин моды. На рисунках 3г–е представлены изображения поверхностного потенциала для SBT-пленок с различным мольным содержанием Sr:Bi после предварительной поляризации постоянным напряжением  $\pm 10$  В в режиме СМП. Монодоменные области создавались путем сканирования поверхности пленки постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом, потенциалом создавались две поляризованные области: «светлая область» — поляризация при +10 В (направление вектора поляризации — вниз, от поверхности пленки к подложке) и «темная область» — поляризация при –10 В (направление вектора поляризации — вверх, от подложки к поверхности пленки). Для бессвинцовых пленок на основе SBT выявлена практически полная и однородная поляризованность по площади приложения постоянного напряжения, что имеет существенное значение в свете перспектив их практического применения.

Для анализа полученных экспериментальных данных предложена следующая методика расчета величины индуцированной поляризации (потенциала). На рисунке 4а показаны профили сигнала потенциала, проведенные посередине сканов, представленных на рисунках 3г–е для пленок SBT с различным мольным отношением Sr:Bi: 0.64, 0.42 и 0.36, соответственно. Обращает на себя внимание сильная асимметрия в величине сигнала поверхностного потенциала для областей, поляризованных при



**Рис. 3.** Топография (а, б, в) и сигнал поверхностного потенциала (г, д, е) после предварительной поляризации (темный квадрат при  $-10$  В, светлый  $+10$  В) для пленок: а, г —  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ ; б, д —  $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ ; в, е —  $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ .



**Рис. 4.** Профили сигнала поверхностного потенциала (а), проведенные посередине изображений на рисунке 3 (правая колонка), изображения петель пьезоэлектрического гистерезиса (б) для SBT-пленок с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 —  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 2 —  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ ; 3 —  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ .

+10 В и –10 В, относительно неполяризованного участка пленки.

Величину остаточного индуцированного потенциала ( $\Delta P$ ) мы определяли по высоте «ступени» между положительно и отрицательно поляризованными областями. Из анализа полученных изображений установлено, что состав близкий к стехиометрическому  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (мольное отношение Sr:Bi = 0.42) обладает наибольшим значением потенциала после поляризации  $\Delta P = 1$  В (рис. 4а, кривая 2). Наименьшее значение остаточной поляризации ( $\Delta P = 0.37$  В) имеет пленка с дефицитом ионов стронция  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (рис. 4а, кривая 3). Для пленки, содержащей существенный избыток стронция  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ , значения  $\Delta P$  составили 0.65 В (рис. 4а, кривая 1).

На рисунке 4б показаны изображения локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации в наномасштабе. Наблюдается также тенденция к увеличению сигнала пьезоэлектрического отклика ( $3.6 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ ) и величины напряжения переключения 4.8 В (напряжение, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) для стехиометрического состава  $\text{Sr}_{0,4}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$  (мольное отношение Sr:Bi = 0.42), что коррелирует с результатами, представленными на рисунках 2б и 3г–3е. Более «сегнетомягкими» оказались составы с избытком стронция  $\text{Sr}(\text{Bi}_{3,4}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ : напряжение переключения в них составило 3 В, а для  $\text{Sr}_{0,3}(\text{Bi}_{3,5}\text{Ta}_{2,8})\text{O}_9$ —4.5 В. Таким образом, результаты, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (локальные измерения), согласуются, например, с данными диэлектрических петель гистерезиса (макроскопические свойства) (рис. 2б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом получены поликристаллические тонкие пленки танталата висмута-стронция  $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  с различным мольным отношением Sr:Bi:Ta. Экспериментально установлено, что температура фазового перехода, диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, средний размер зерен зависят от отношения Sr:Bi. При этом в пленках с меньшими значениями размера зерен наблюдаются более высокие значения остаточной поляризации и температуры Кюри.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-49-10014, <https://rscf.ru/project/23-49-10014/>) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т23РНФ-147).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muralt P., Polcawich R.G., Trolrier-McKinstry S. // MRS Bulletin. 2009. V. 34. P. 658.
2. Qiu Y., Gigliotti J.V., Wallace M. et al. // Sensors. 2015. V. 15. No. 4. P. 8020.
3. Aabid A., Raheman M.A., Ibrahim Y.E. et al. // Sensors. 2021. V. 21. No. 2. P. 4145.
4. Abdullaev D.A., Milovanov R.A., Volkov R.L. et al. // Russ. Technol. J. 2020. V. 8. No. 5. P. 44.
5. Попов В.П., Антонов В.А., Тихоненко Ф.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 867; Popov V.P., Antonov V.A., Tikhonenko F.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No 6. P. 760.
6. Li S., Wang Y., Yang M. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. No. 14. P. 5735.

7. Semchenko A.V., Ayvazyan G.Y., Malyutina-Bronskaya V.V. et al. // Photonics. 2023. V. 10. P. 845.
8. Semchenko A.V., Sidsky V.V. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 1694.
9. Bian J., Xue P., Zhu R. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. Art. No. 100789.
10. Zanetti S.M., Bueno P.R., Leite E. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 6. P. 3416.

## Influence of the molar ratio Sr:Bi:Ta in bismuth-strontium tantalum films $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ on structure and electrophysical properties

D. A. Kiselev<sup>1,2</sup>, E. A. Kurteva<sup>2</sup>, A. V. Semchenko<sup>3</sup>, A. A. Boiko<sup>4</sup>, L. V. Sudnik<sup>5</sup>, G. V. Chucheva<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia

<sup>3</sup> F. Skorina Gomel State University, Gomel, 246028, Belarus

<sup>4</sup> Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, 246746, Belarus

<sup>5</sup> Powder Metallurgy Institute, Research Institute of Impulse Processes with Pilot Production, Minsk, 220034, Belarus

\* e-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Polycrystalline thin films of bismuth-strontium tantalum  $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  with different molar ratio Sr:Bi:Ta were obtained by sol-gel method. The formation of a phase with a perovskite structure has been established. Phase transitions have been confirmed by dielectric spectroscopy. In the mode of polarization switching spectroscopy, remnant piezoelectric hysteresis loops were obtained, which confirms the ferroelectric nature of the synthesized  $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  films.

**Keywords:** bismuth-strontium tantalate film, stoichiometry, perovskite structure, polarization, ferroelectric property, piezoelectric hysteresis loop