

УДК 546.3

Исследование топографии поверхности золь-гель покрытий состава $\text{Sr}(\text{Bi}_2\text{Ta}_2)\text{O}_9$ методом АСМ

В. В. Сидский¹, А. В. Семченко¹, О. И. Тюленкова¹,
В. Е. Гайшун¹, С. А. Сорока², Г. Ю. Хомич²

С помощью программы *Gwyddion* проведен анализ данных АСМ о размерах и форме наночастиц, образовавшихся в золь-гель покрытиях состава $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_x)\text{O}_9$. В результате анализа данных АСМ на участке площадью 5×5 мкм выявлена зависимость размера частиц от состава золя. Наименьшую шероховатость (до $R_a = 5$ нм) и размер частиц (85 нм) имеют SBT-покрытия, синтезированные с использованием золя на основе цитратов.

Ключевые слова: золь-гель метод, атомно-силовая микроскопия, золь, статистические величины, наночастицы, шероховатость.

AFM analysis has been applied to study topography and surface morphology of $\text{Sr}(\text{BiTa})\text{O}_9$ covering formed by sol-gel method. AFM analysis shows that the size of particles depends on the composition of the sol. It has been determined that SBT-covering based on citrates is characterized by the lowest roughness ($R=5$ nm). The particle size of this covering is found to be about 85 nm.

Keywords: sol-gel method, atomic force microscopy, sol, statistical value, nanoparticles, surface roughness.

Введение

Одним из самых важных параметров для формирования кристаллической структуры перовскита $\text{Sr}(\text{Bi}_2\text{Ta}_2)\text{O}_9$ (SBT), который обеспечивает кристаллизацию монофазного соединения, является температура. Увеличение температуры синтеза ведет к повышению подвижности кислорода и образованию дополнительного слоя Ta_2O_5 [1]. Кроме того, возрастает шероховатость поверхности, а также образуются трещины и пустоты в пленке, что также сопровождается деградацией сегнетоэлектрических параметров пленок SBT. Этот фактор является существенным для устройств FRAM высокой плотности [2]. Попытки снизить температуру кристаллизации с помощью лазерного облучения [3] и микроволнового отжига [4] не нашли широкого распространения. 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. Наиболее полно этим требованиям отвечает золь-гель метод. Преимущества золь-гель метода заключаются в возможности приготовления гомогенного геля перед нанесением, что позволяет снизить температуру отжига за счет уменьшения энергетических затрат, необходимых для обеспечения достаточной мобильности ионов при формировании кристаллической решетки.

Материалы и методика эксперимента

Для получения сегнетоэлектрических покрытий состава $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_x)\text{O}_9$ (SBT-покрытий) использовали три варианта рабочих растворов (золя), а также цитратный порошок:

Золь SBT1

Пленки SBT синтезировали, используя металлоорганическое соединение тантала, растворенное в толуоле посредством ультразвуковой обработки. Азотнокислые соли Sr и Bi добавляли в полученный раствор в соответствии с мольным соотношением 1:1 и суммарной концентрацией солей 0,1 моль/литр.

Золь SBT2

Пленки SBT синтезировали, используя пентахлорид тантала, предварительно растворенный в толуоле посредством ультразвуковой обработки. Азотнокислые соли Sr и Bi добавляли в полученный раствор в соответствии с мольным соотношением 1:1 с суммарной концентрацией солей 0,1 моль/литр.

Золь SBT3

Пленки SBT на основе цитратов синтезировали, используя металлоорганическое соединение тантала, лимонную кислоту, азотнокислые соли Sr и Bi. В качестве растворителя использовали муравьиную кислоту. Мольное соотношение компонентов составляло 1:1:2.

Золи наносили на подложку методом центрифугирования с частотой вращения 2000 об/мин. В качестве подложки использовали пластины монокристаллического кремния. Термообработка SBT-покрытий проходила в два этапа: на воздухе при температуре 300 °C; в муфельной печи при температуре 750 °C в течение 2 часов.

Для исследования поверхности легированных пленок был выбран метод высокоразрешающей атомно-силовой микроскопии (АСМ) SOLVER Pro 47-PRO (производство фирмы «NT-MDT»).

При исследовании топографии поверхности в АСМ вносятся искажения, связанные с погрешностью пьезокерамического сканера, шумами аппаратуры, внешними помехами, другими причинами.

Специальные программы позволяют проводить коррекцию изображений, характеризовать структуру поверхностей и осуществлять статистический анализ объектов. *Gwyddion* – модульная программа анализа данных АСМ. В первую очередь она предназначена для анализа полей высот, полученных различными техниками сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, МСМ, СТМ, СБОМ), но в общем случае ее можно использовать для анализа любых полей высот или изображений. *Gwyddion* является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом, выпущенным под лицензией GNU General Public License (GNU GPL) [5].

Основная задача редактирования – устранение возникающих искажений при первичной обработке. К первичной обработке изображений можно отнести усреднение по строкам, коррекцию нелинейных эффектов, фильтрацию шумов, вычитание плоскости и поверхностей более высокого порядка, восстановление поверхности с учетом формы иглы. При анализе случайно шероховатых поверхностей требуется статистический подход для определения набора типичных величин. Возможности *Gwyddion* позволяют достоверно осуществить исследования основных параметров поверхности образца.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены АСМ-изображения SBT-покрытий, отожженных на воздухе при температуре 750 °C в течение 2 часов. На поверхности SBT-покрытий наблюдается образование частиц размером 85–140 нм.

С помощью программы *Gwyddion* проведен анализ данных АСМ на участке площадью 5×5 мкм, в частности исследованы размеры и формы наночастиц, образовавшихся в золь-гель покрытиях состава Sr(Bi₂Ta₂)O₉, отожженных на воздухе при температуре 750 °C в течение 20 минут.

Из статистических данных для SBT-покрытий на поверхности монокристаллического кремния видно, что состав пленкообразующего раствора влияет на размер и количество частиц. При использовании золя на основе пентахлорида тантала (SBT2) количество частиц уменьшается до 40 на мкм²; при этом шероховатость R_a = 12 нм.

При использовании золя на основе пентахлорида тантала (SBT2) средний размер частиц составляет около 100 нм с шероховатостью поверхности R_a = 12 нм. С использованием золя SBT3 на основе цитратов средний размер частиц уменьшается до 85 нм, а также уменьшается шероховатость до R_a = 5 нм.

При использовании золя состава SBT1 (на основе металлоорганического соединения) размер частиц увеличивается до 140 нм, при этом шероховатость поверхности также увеличивается до $R_a = 21$ нм.

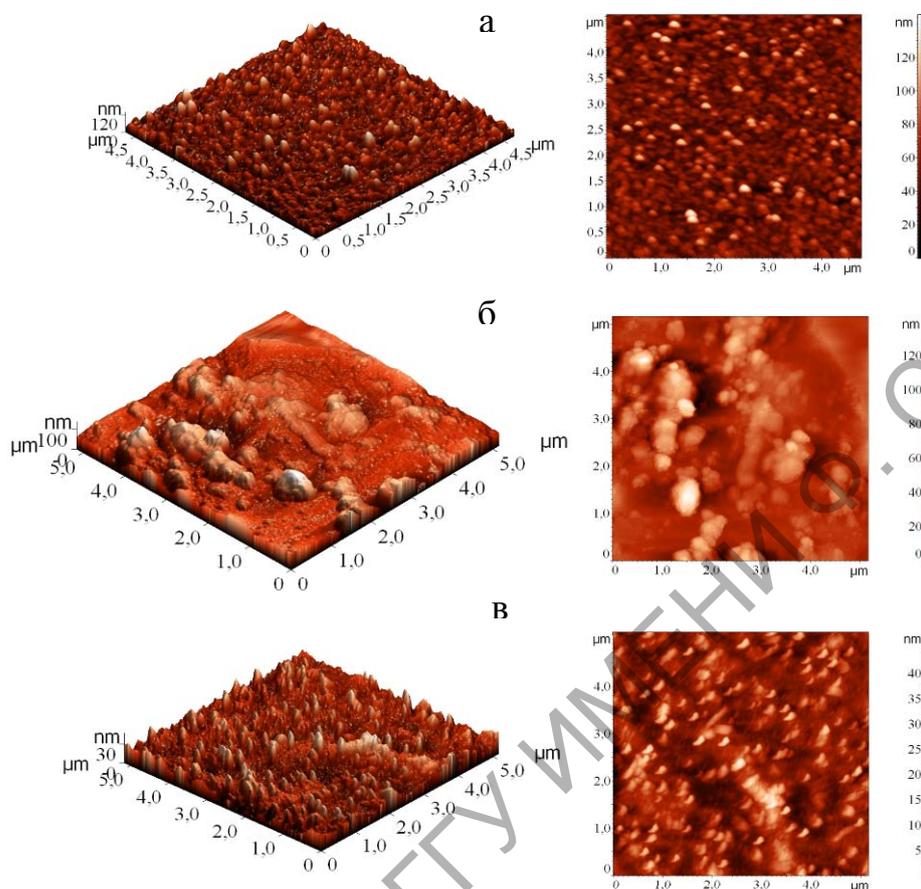


Рисунок 1 – АСМ-изображения SBT-покрытий, отожженных на воздухе при температуре 750 °С: а – SBT2; б – SBT1; в – SBT3

Таблица 1 – Статистические параметры SBT-покрытий, изготовленных из золь различного состава на участке размером 5×5 мкм

Состав SBT-золя	Число зерен, мкм ²	Шероховатость, R_a , нм	Средний размер зерна, нм
SBT1	11	21	137
SBT2	40	12	100
SBT3	50	5	85

На рисунке 2 приведено распределение частиц по размерам на поверхности SBT-покрытий в зависимости от состава золя. Наиболее равномерное распределения частиц на поверхности SBT-покрытия наблюдается при использовании золя состава SBT2 (на основе пентахлорида тантала). При использовании золя состава SBT3 (на основе цитратов) и SBT1 (на основе этоксида тантала) наблюдается хаотичное распределение частиц на поверхности SBT-покрытия.

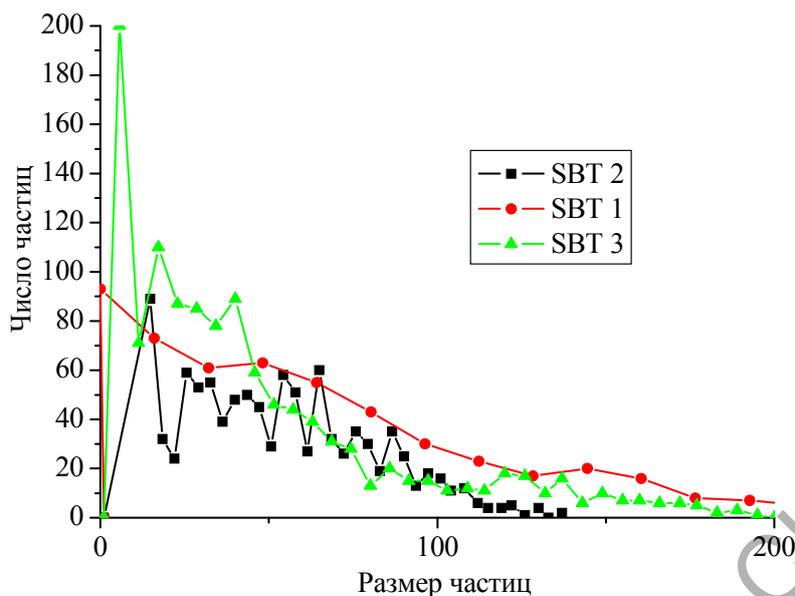


Рисунок 2 – Распределение частиц по размерам на поверхности SBT-покрытий

Заключение

С помощью программы *Gwyddion* проведен анализ частиц, образовавшихся в золь-гель покрытиях состава $\text{Sr}(\text{Bi}_2\text{Ta}_2)\text{O}_9$. В результате анализа данных АСМ выявлена зависимость размера частиц от состава золя. При использовании золя состава SBT1 размер частиц увеличивается до 140 нм, а также увеличивается шероховатость поверхности до $R_a = 21,7$ нм. Наименьшую шероховатость (до $R_a = 5$ нм) и размер частиц (85 нм) имеют SBT-покрытия с использованием золя состава SBT3 (на основе цитратов).

Литература

- 1 Park, C.H. Applied Surface Science / C.H. Park, J.H. Kim, M.C. Kim, Y.G. Son, M.S. Won. – 2005. – P. 16249.
- 2 Son, J.Y. Thin Solid Films / J.Y. Son, B.G. Kim, J.H. Cho. – 2006. – P. 360.
- 3 Zhang, Z. Thin Solid Films / Z. Zhang, J. Zhu, D. Su, J. Liu, H. Shen, Y. Wang, L. Kang, J. Zhou, S. Yang, P. Wu. – 2000. – P. 375.
- 4 Zanetti, S.M. Thin Solid Films / S.M. Zanetti, J.S. Vasconcelos, L.S. Vasconcelos, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela. – 2004. – P. 62.
- 5 Сеницына, О. Анализ и распознавание графической информации в наноскопии / О. Сеницына, А. Филонов, И. Яминский // Наноиндустрия. – 2009. – № 3. – С. 14–20.

¹ Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 08.11.11

² ОАО «Интеграл», Беларусь