

УДК 537.9

DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2021\\_4\\_49\\_45](https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_45)

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

С.А. Хахомов<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, В.В. Сидский<sup>1</sup>, В.В. Васькевич<sup>1</sup>, А.А. Маевский<sup>1</sup>,  
О.И. Тюленкова<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, О.В. Пахомов<sup>2</sup>, А.В. Еськов<sup>2</sup>,  
А.А. Старков<sup>2</sup>, А.Л. Холкин<sup>2</sup>, В.А. Пилипенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург

<sup>3</sup>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. Khakhomov<sup>1</sup>, A.V. Semchenko<sup>1</sup>, V.V. Sidsky<sup>1</sup>, V.V. Vaskevich<sup>1</sup>, A.A. Maevsky<sup>1</sup>,  
O.I. Tyulenikova<sup>1</sup>, V.E. Gaishun<sup>1</sup>, D.L. Kovalenko<sup>1</sup>, O.V. Pakhomov<sup>2</sup>, A.V. Es'kov<sup>2</sup>,  
A.A. Starkov<sup>2</sup>, A.L. Kholkin<sup>2</sup>, V.A. Pilipenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Francisk Skorina Gomel State University

<sup>2</sup>ITMO University, St. Petersburg

<sup>3</sup>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](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. Maevsky, O.I. Tyulenikova, 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](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 пленок 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  $\text{BaTiO}_3$  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, пьезоэлектрические инфракрасные (ИК) датчики и пьезоэлектрические микроактюаторы). 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 параэлектриком, 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  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) золь-гель методом и исследование влияния содержания Ba и дополнительного отжига на микроструктуру, поверхность и сегнетоэлектрические свойства полученных тонких пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $x = 1; 0,9; 0,8$ ).

### 1 Методика проведения синтеза и измерений

Золь-гель методом были синтезированы тонкие пленки  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  с различным соотношением Ba и Sr ( $x = 0,8; 0,9; 1$ ). В качестве исходных соединений использовались ацетат бария Ba  $(CH_3CHOO)_2$  (99,5%, BDH Chemicals), ацетат стронция  $Sr(CH_3CHOO)_2$  (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-метоксиэтанол. На первой стадии ацетаты бария и стронция растворяли в уксусной кислоте и в 2-метоксиэтаноле отдельно (раздельный гидролиз (РГ)) или в одной ёмкости (общий гидролиз (ОГ)) [3], затем перемешивали при  $60^\circ C$  в течение 60 мин на «плите-мешалке». Состав пленкообразующих растворов приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Составы пленкообразующих растворов

Состав пленки	Краткое обозначение	Ba, моль	Sr, моль	№ образца (вид гидролиза)
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	BST 0,8	0,8	0,2	1 (РГ)
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	BST 0,9	0,9	0,1	2 (РГ)
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	BST 0,9	0,9	0,1	2 (ОГ)
$BaTiO_3$	BT	1	0	3 (РГ)

Полученные растворы наносили методом центрифугирования на поверхность пластин монокристаллического кремния с платиновым подслоем. После каждого нанесения слоя пленки предварительно сушили в печи (SNOL) в течение 5 минут при температуре  $250^\circ C$ . После нанесения пятого слоя проводили отжиг при температуре  $550^\circ C$  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 поляризации электрического поля с более высокой остаточной поляризацией, незначительно растущей с увеличением содержания Ba. Результаты остаточной поляризации  $P_{ост}$  и коэрцитивной силы  $E_{коэр}$  представлены в таблице 2.1.

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

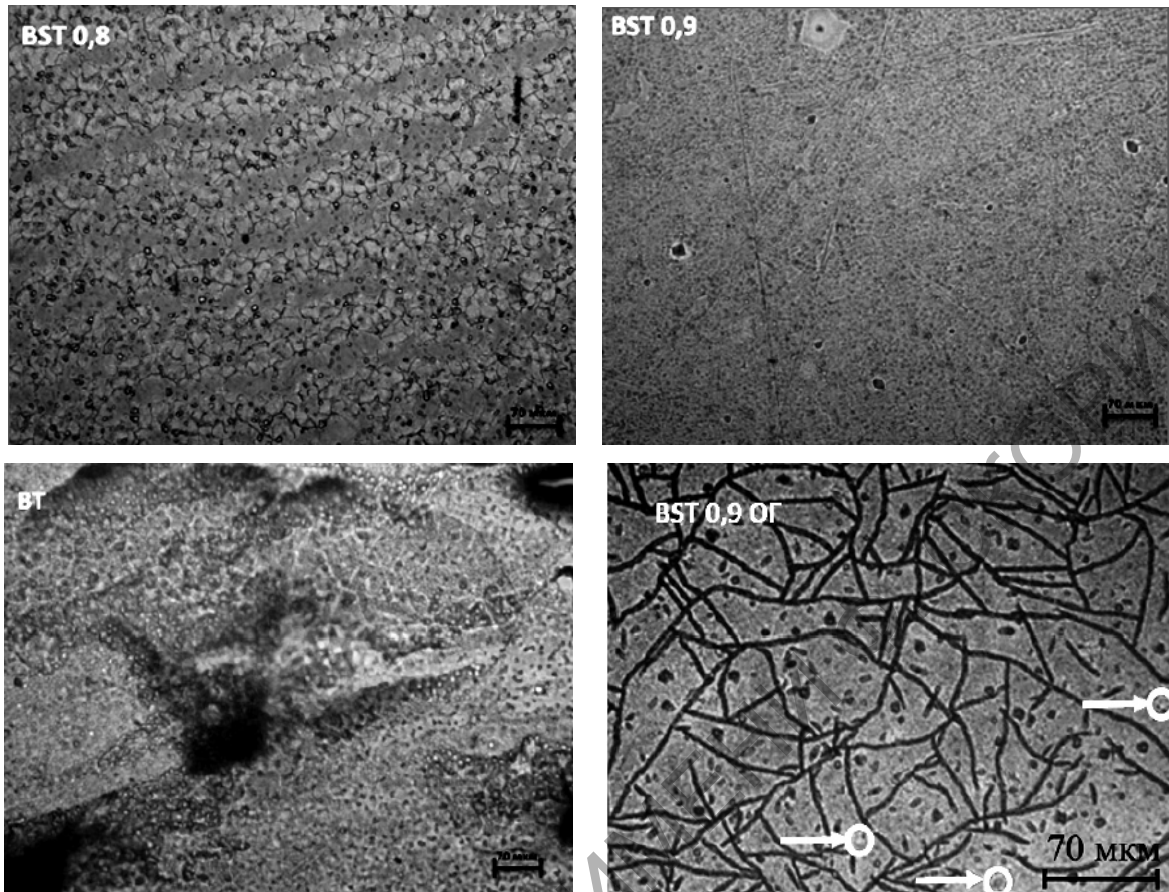


Рисунок 2.1 – Микрофотографии золь-гель пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  с различным соотношением Ba и Sr ( $x = 0,8; 0,9; 1$ ), полученные с использованием раздельного (ПГ) и общего гидролиза (ОГ)

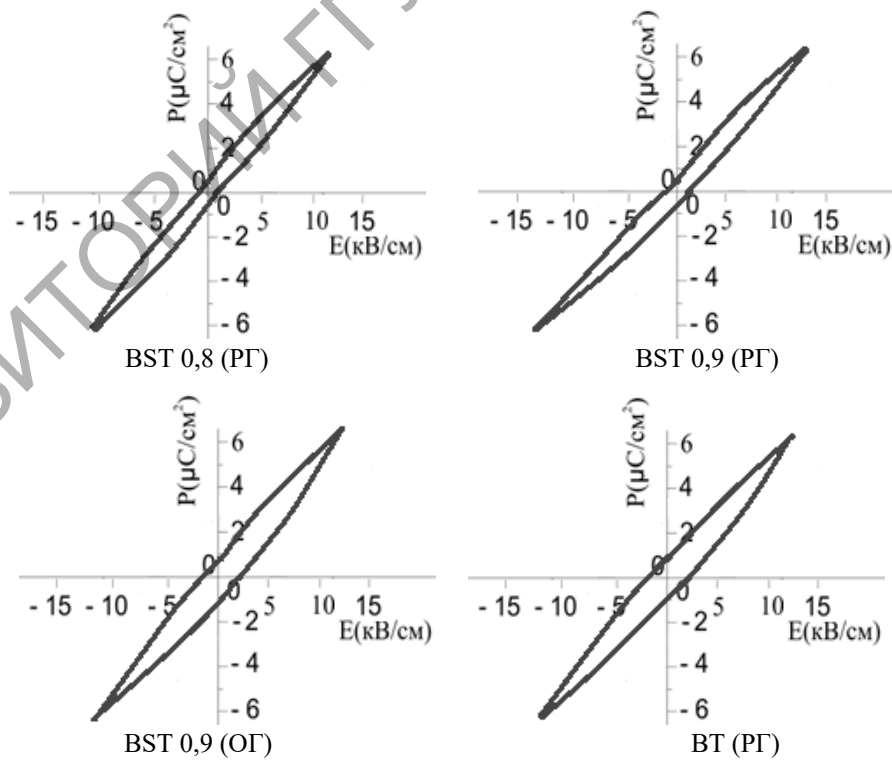


Рисунок 2.2 – Петли гистерезиса BST-пленок (без дополнительного отжига) с использованием раздельного (ПГ) и общего гидролиза (ОГ)

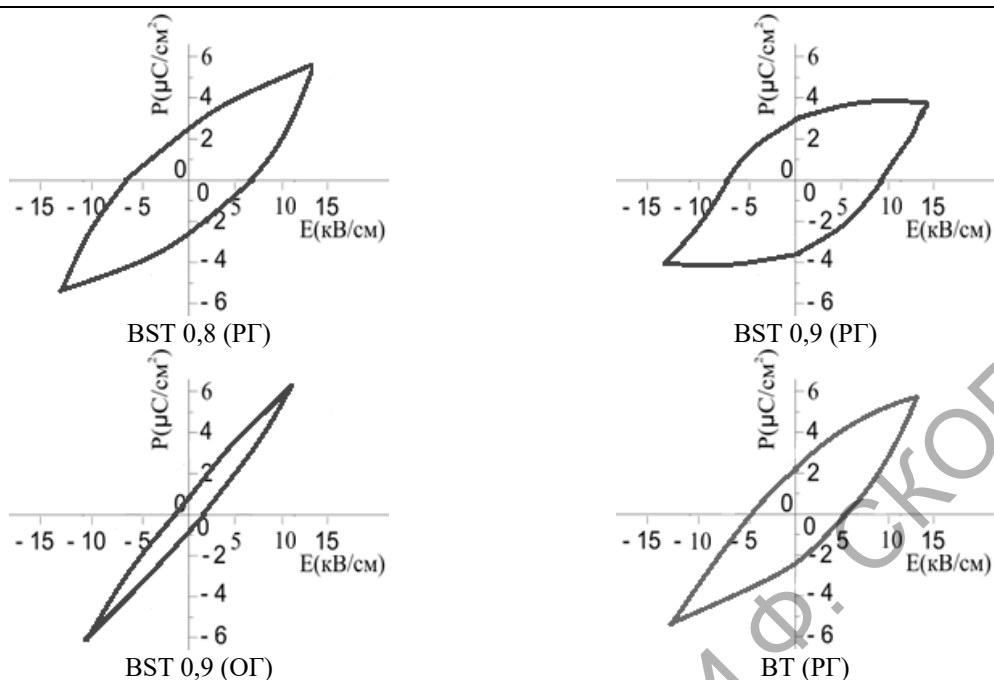


Рисунок 2.3 – Петли гистерезиса BST-пленок (с дополнительным отжигом) с использованием разделного (PG) и общего гидролиза (OG)

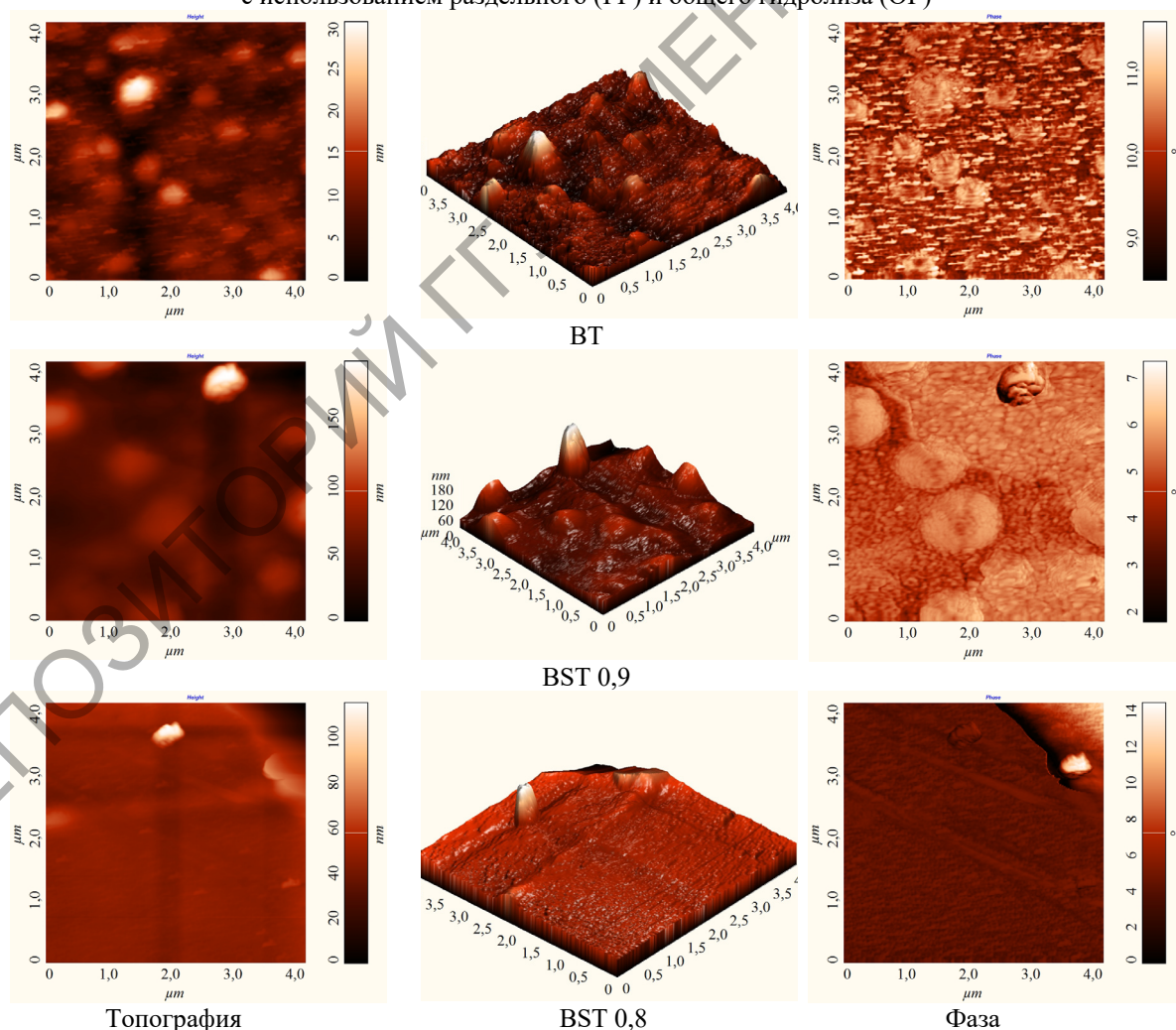


Рисунок 2.4 – АСМ изображения топографии поверхности BST-пленок, синтезированных с применением разделного гидролиза (с дополнительным восстановительным отжигом)

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	BT
$P_{ост}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	<u>0,6</u> 2,6	<u>0,8</u> 0,8	<u>1,2</u> 3,2	<u>1,2</u> 2,2
$E_{коэр}$ , кВ/см	<u>1</u> 7	<u>1,5</u> 1,0	<u>1,5</u> 8,0	<u>2</u> 5

На рисунке 2.4 приведены АСМ 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 эпитаксиальному [6]. Наблюдающаяся зависимость сегнетоэлектрических свойств от размера зерен согласуется с данными [7].

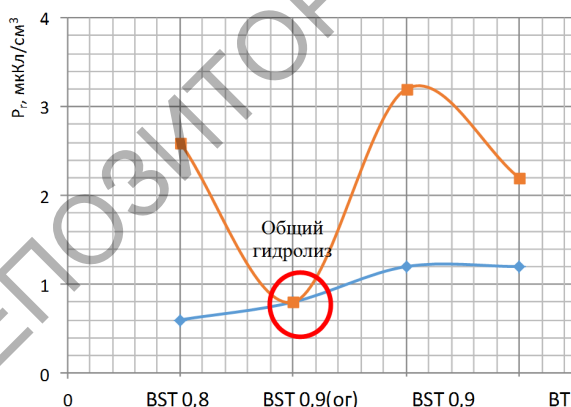


Рисунок 2.5 – Зависимость остаточной поляризации от вида гидролиза, состава пленки пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $x = 0,8; 0,9; 1$ ) и от наличия восстановительного отжига (— до отжига, — после отжига)

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  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  с различными 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 BT 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  $BiFeO_3$ , 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 эпитаксиальных пленок  $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$  на электрическое поле и температуру* / Ю.А. Бойков, Д. Эртс,

Т. Класон, 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 №Т20Р-359) и РФФИ (проект № 20-58-00061 Бел\_а).*

*Поступила в редакцию 22.10.2021.*

#### **Информация об авторах**

Хахов Сергей Анатольевич – д.ф.-м.н., доцент  
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент  
Сидский Виталий Валерьевич – к.т.н., доцент  
Васьевиц 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