

06,13

Влияние легирующей примеси на пьезоэлектрические и диэлектрические свойства тонких пленок $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$ (A — Mn, Zr, Nb)

© Д.А. Киселев^{1,2}, С.С. Старухина², Т.С. Ильина², Н.Ф. Кухарская¹, В.Г. Нарышкина¹, А.А. Сивов¹, Г.В. Чучева¹

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: dm.kiselev@misis.ru, gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2022 г.

В окончательной редакции 12 мая 2022 г.

Принята к публикации 14 мая 2022 г.

Показано, что в пленках на основе лантанзамещенного титаната висмута (BLT) в зависимости от материала легирующей примеси происходят изменения микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, что приводит к изменениям коэрцитивного напряжения, внутреннего поля смещения и коэффициента управления.

Ключевые слова: lead-free сегнетоэлектрические пленки, титанат висмута, электрофизические свойства, вольт-фарадные характеристики, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53094.376

1. Введение

Соединение титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является трехслойной ($n = 3$) фазой Ауривиллиуса ($\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$) и представляет собой бесвинцовый сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри ($T_C = 675^\circ\text{C}$) [1]. Для управления диэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами титаната висмута рассматривают различные варианты A- и B-катионных замещений перовскитоподобной подрешетки с соответствующими ионными радиусами и валентностью. Так, лантанзамещенный титанат висмута $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) рассматривается как материал для FeRAM памяти, который по некоторым параметрам (в частности: количество циклов переключения) превосходит традиционные сегнетоэлектрики на основе цирконата титаната свинца (ЦТС) [2]. Авторы работы [3] показали, что замещение висмута лантаном в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ приводит к понижению T_C , при этом улучшаются диэлектрические свойства керамики на основе титаната висмута, поскольку снижается летучесть Bi и уменьшается количество кислородных вакансий. Помимо катионного замещения методы получения тонких пленок являются доминирующими факторами, влияющими на микроструктуру и сегнетоэлектрические свойства пленок на основе титаната висмута. Так, микроструктура пленок BLT имеет несколько видов зерен, но в основном это стержни и пластины, которые формируются золь-гель методом [4], импульсным лазерным осаждением [5] или высокочастотным магнетронного распылением [6]. Также было обнаружено, что формой зерен и ориентацией

пленок на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, синтезированных методом химического осаждения из раствора, можно управлять с помощью скорости нагрева и температуры отжига [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств тонких пленок на основе лантанзамещенного титаната висмута, легированных ионами марганца, ниобия и циркония.

2. Образцы и методика эксперимента

Тонкопленочные образцы лантанзамещенного титаната висмута составов $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_{12}$ (BLT: Mn), $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.975}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_{12}$ (BLT: Nb) и $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{2.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_{12}$ (BLT: Zr) толщиной 200 nm получены методом химического осаждения из раствора и нанесены на Pt/Ti/SiO₂/Si(100) подложки с использованием технологии центрифугирования. Высокотемпературная обработка (отжиг) производилась при 750°C в течение 30 min. Топография пленок и процессы „макроскопической“ поляризации проводились с помощью нанолaborатории Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Регистрировалась вертикальная составляющая сигнала СМП (канал Mag×Cos) приложением на проводящий зонд NSG10/TiN (Tipsnano, Таллин, Эстония) переменного напряжения амплитудой 5 V и частотой 150 kHz, скорость сканирования составляла

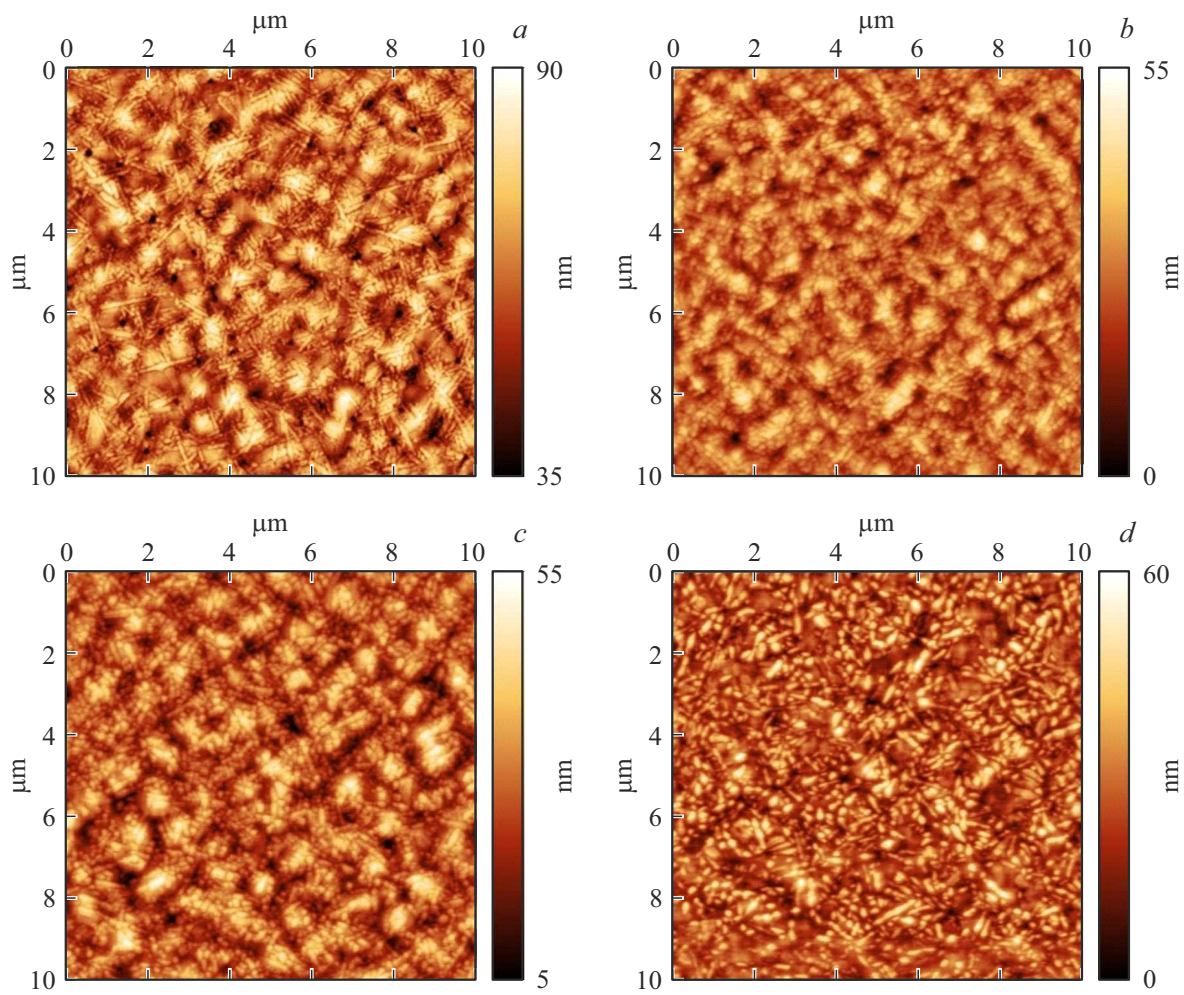


Рис. 1. Изображения поверхности тонких пленок BLT (a), BLT:Mn (b), BLT:Nb (c) и BLT:Zr (d).

0.5 Hz. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Oxford Instruments Asylum Research, США) в режиме DART вблизи контактного резонанса „кантилевер–образец“ (~ 1.1 MHz), после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [8]. Для измерения вольт-фардных характеристик на поверхности пленок ВЧ магнетронным распылением через теньевую маску наносились контактные площадки из платины толщиной 100 nm и диаметром 100 μm. Исследование электрофизических свойств полученных конденсаторов проводилось на измерительном автоматизированном стенде [9] с использованием прецизионного измерителя LCR E4980A фирмы Agilent. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения поверхности пленок BLT. Для данных пленочных структур характерно наличие двух типов зерен: стержнеобразные (длиной

Таблица 1. Статистические параметры пленок на основе BLT по данным сканирующей зондовой микроскопии

| Образец | <i>Rms</i> , nm | <i>Ra</i> , nm | <i>r</i> , nm |
|---------|-----------------|----------------|---------------|
| BLT | 8.6 | 6.9 | 228 |
| BLT:Mn | 6.7 | 5.3 | 231 |
| BLT:Nb | 7.2 | 5.8 | 267 |
| BLT:Zr | 8.3 | 6.6 | 157 |

до 1.5 μm и шириной 100 nm) и пластинообразные (диаметром до 500 nm). В [10,11] сообщается, что стержнеобразные зерна имеют ориентацию вдоль направления (117), в то время как пластинообразные ориентированы вдоль оси *c*. Наиболее наглядно такая комбинация зерен наблюдается у пленок BLT (рис. 1, a) и BLT, легированных цирконием (рис. 1, d), которые характеризуются большими значениями шероховатости поверхности по сравнению с пленками, легированными марганцем и ниобием. В табл. 1 представлены параметры среднеквадратичной (*Rms*) и средней (*Ra*) шероховатости поверх-

ности исследуемых пленок, а также среднего радиуса зерен (r), рассчитанного по методике, описанной в [12].

Проведены эксперименты по поляризации исследуемых пленок в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. Для примера приведены результаты

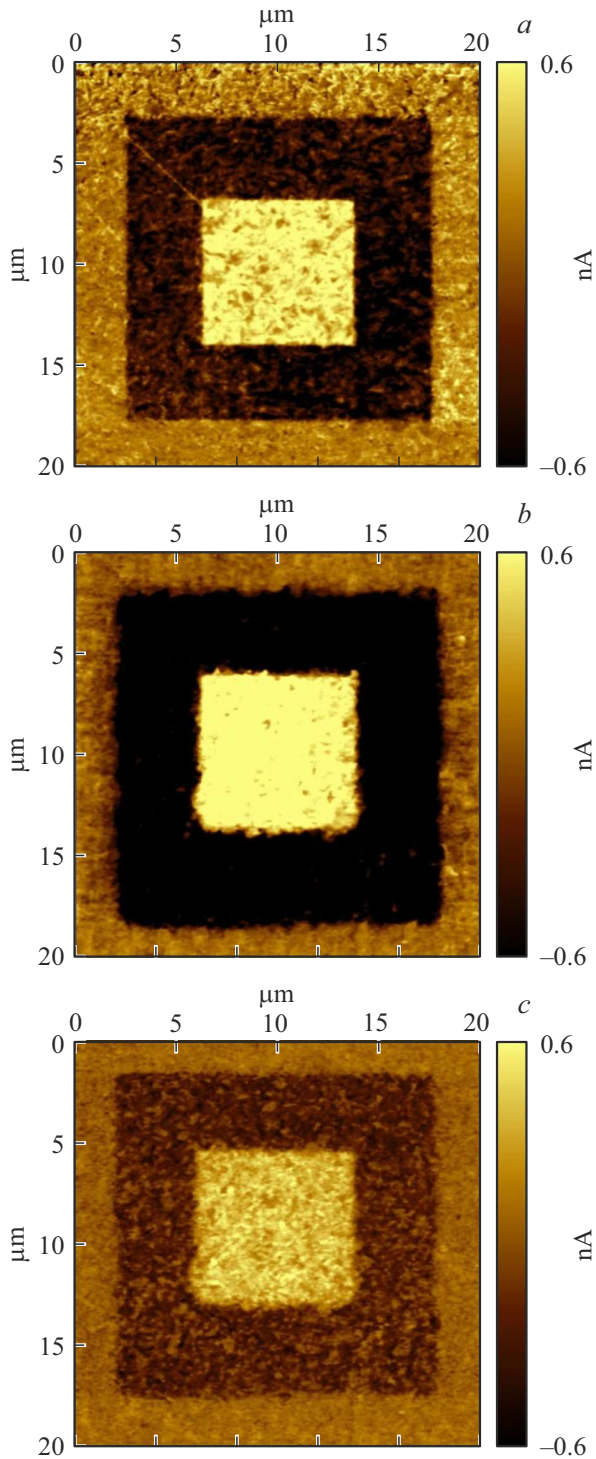


Рис. 2. Изображения сигнала пьезоэлектрического отклика после приложения -30 V к внешнему и $+30\text{ V}$ к внутреннему квадрату для пленки BLT (*a*) и BLT:Nb (*b* — сразу после поляризации, *c* — через 4 дня).

Таблица 2. Параметры пленок на основе BLT, рассчитанные из петель пьезоэлектрического гистерезиса

| Образец | S , arb. units | k | $PR_{+30\text{V}}$, pm/V | V_C , V | V_B , V |
|---------|------------------|------|---------------------------|-----------|-----------|
| BLT | 183 | 0.87 | 4.9 | 9.3 | -0.6 |
| BLT:Mn | 256 | 0.83 | 6.5 | 11.2 | 1.4 |
| BLT:Nb | 212 | 0.75 | 6.5 | 8.7 | 0.6 |
| BLT:Zr | 67 | 0.6 | 4.4 | 4.7 | 0.4 |

переполяризации чистой пленки BLT (рис. 2, *a*) и легированной ниобием BLT:Nb (рис. 2, *b, c*). Исследуемая область разбивалась на 2 квадрата, которые подвергались локальной поляризации путем приложения на кантилевер отрицательного (-30 V — „темная“ область размером $15 \times 15\ \mu\text{m}^2$) и положительного ($+30\text{ V}$ — „светлая“ область размером $7.5 \times 7.5\ \mu\text{m}^2$) напряжения. Затем исследовалась область $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$, содержащая в себе поляризованный участок пленок. На изображении сигнала остаточного пьезоэлектрического отклика хорошо визуализируются квадратные области с ориентацией поляризации от подложки к поверхности пленки (темный квадрат) и в направлении нижнего электрода (светлый квадрат). Такие поляризованные участки оказались стабильны во времени. Так, для пленки лантанзамещенного титаната висмута, легированной ниобием, контраст поляризованных областей возможно наблюдать спустя 4 дня после поляризации (рис. 2, *c*).

В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3), которые также подтверждают переключение поляризации в наномасштабной области. Из полученных зависимостей рассчитаны следующие параметры (табл. 2): площадь петли (S), коэффициент прямоугольности петли (k), пьезоотклик при максимальном напряжении ($PR_{+30\text{V}}$), напряжение переключения (или коэрцитивное напряжение) (V_C) и напряжение смещения (встроенное (*build-in*) или внутреннее электрическое поле) (V_B). Последние два параметра рассчитывались по формулам, представленным в работе [13].

Экспериментально установлено, что легирование титаната висмута цирконием приводит к уменьшению всех рассчитанных параметров, полученных из петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 3, кривая 4). С другой стороны, поскольку пленка BLT:Zr обладает минимальным размером зерен (табл. 1), то становится возможным легче инициировать переключение поляризации (размерный эффект), что сказывается на наименьшем значении коэрцитивного напряжения из всего ряда исследуемых пленок, т.е. добавление циркония делает пленку BLT более сегнетомягкой. Так для пленки BLZ:Nb имеющей средний размер зерна $r = 267\text{ nm}$ больше и коэрцитивное напряжение 8.7 V против 4.7 V для пленки состава BLT:Zr с размером зерен 157 nm .

Обращает также на себя внимание смена знака (с отрицательного на положительное) внутреннего электри-

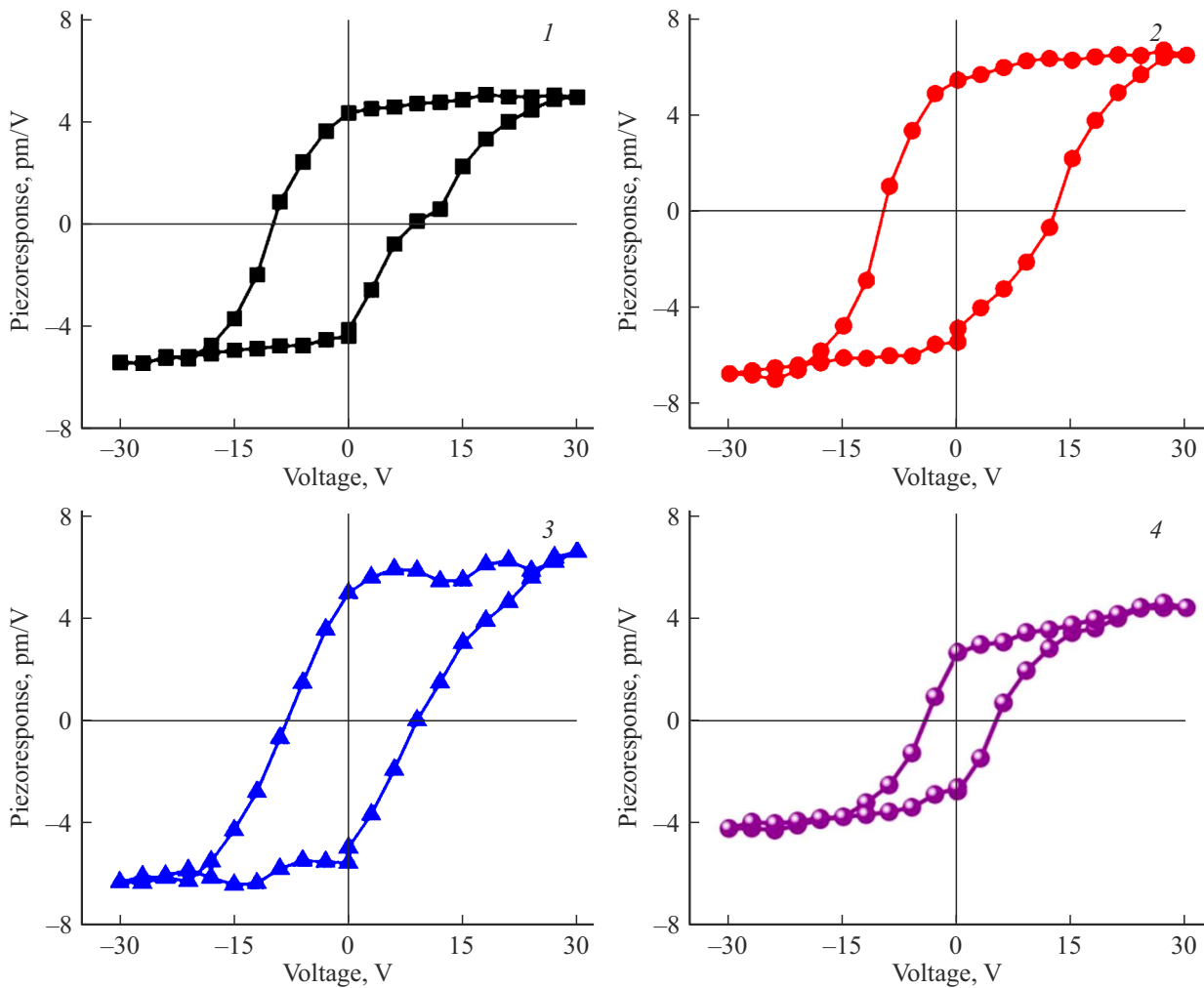


Рис. 3. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса пленки BLT (кривая 1), BLT:Mn (кривая 2), BLT:Nb (кривая 3) и BLT:Zr (кривая 4).

ческого поля (V_B) при легировании пленки лантанзамещенного титаната висмута элементами Mn, Nb и Zr, что должно отражаться и на знаке сигнала пьезоэлектрического отклика при сканировании *as-grown* поверхности пленки [14]. Более детальные исследования, в том числе наличие униполярности (эффекта самополяризации) в пленках на основе титаната висмута будут представлены в дальнейших работах.

На рис. 4 приведены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) пленочных конденсаторов на основе пленок BLT, измеренные при комнатной температуре на частоте 100 kHz. На образец подавалось напряжение смещения V_g от V_{min} до V_{max} и обратно с шагом 0.25 В и амплитудой измерительного сигнала 25 мВ со скоростью считывания данных 3 points/s. Кривые зависимости емкости от напряжения смещения имеют колоколообразную форму.

Как и в случае расчета параметров из локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса наблюдается общая тенденция и по параметрам, рассчитанным из ВФХ для исследуемых в работе пленок (табл. 3). Так, для чистой пленки лантанзамещенного титаната висмута

Таблица 3. Параметры пленок на основе BLT, рассчитанные из вольт-фарадных характеристик

| Образец | n | V_C, V | V_B, V |
|---------|------|----------|----------|
| BLT | 1.19 | 1.8 | -0.61 |
| BLT:Mn | 1.19 | 2 | 0.3 |
| BLT:Nb | 1.72 | 1.3 | 0 |
| BLT:Zr | 1.29 | 1.03 | 0.23 |

внутреннее поле смещения также имеет отрицательные значения. Коэффициент управления (n), рассчитанный как отношение максимального значения емкости к минимальной, достигает максимального значения 1.72 для конденсатора на основе пленки BLT:Nb.

Для этого же образца отсутствует внутреннее электрическое поле. Как отмечено в [15], с практической точки зрения, при использовании тонких сегнетоэлектрических пленок в устройствах неразрушаемой па-

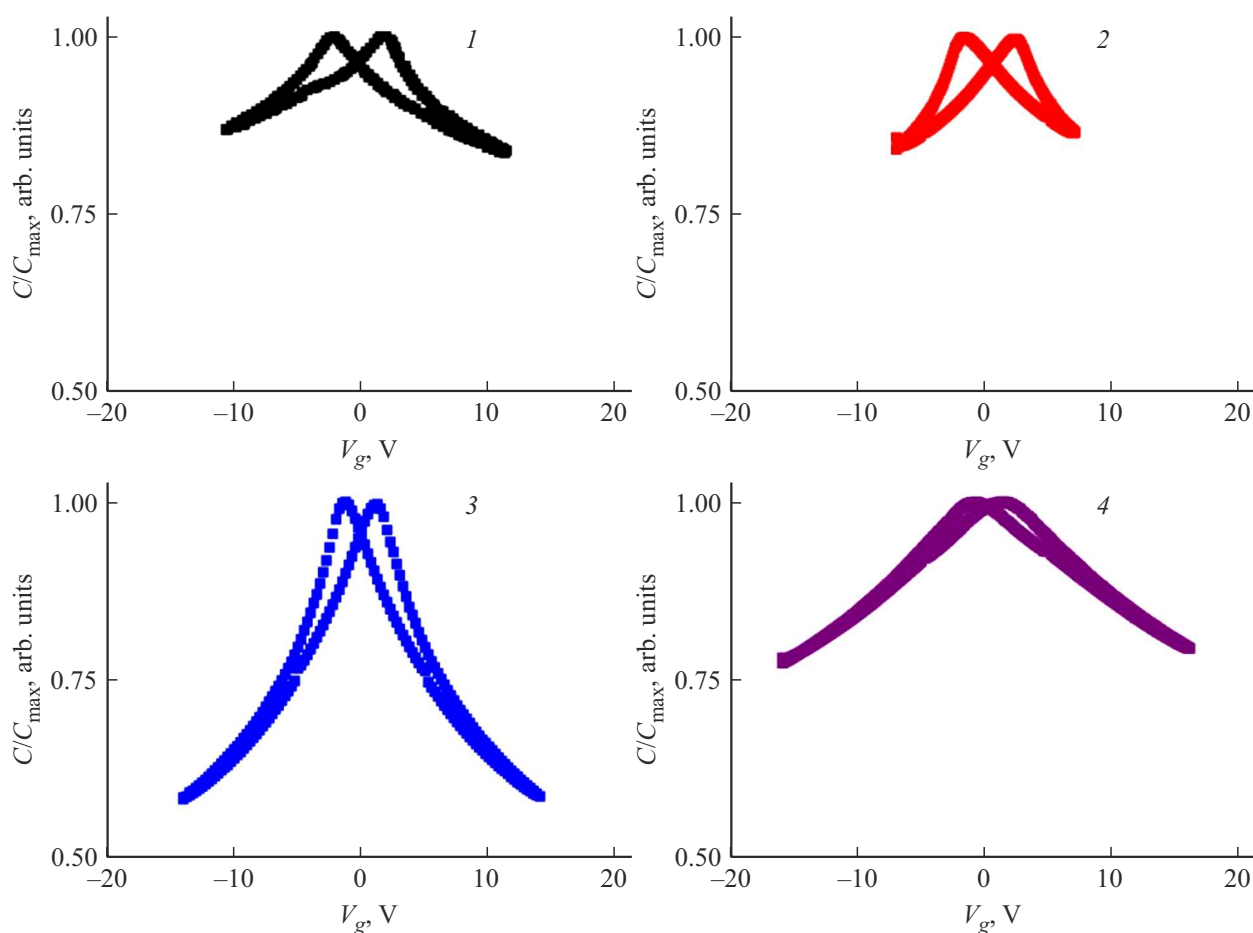


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики конденсаторов на основе пленки BLT (кривая 1), BLT:Mn (кривая 2), BLT:Nb (кривая 3) и BLT:Zr (кривая 4).

мяти (FeRAM) наличие внутреннего электрического поля является паразитным эффектом, приводящим к предпочтительной ориентации спонтанной поляризации (ее нормальной составляющей) в направлении либо нижнего, либо верхнего электрода сегнетоэлектрического конденсатора. В микроэлектромеханике (MEMS), напротив, присутствие внутреннего поля в тонкой пленке является условием повышенной надежности работы MEMS-устройств [16]. А в случае легирования пленки BLT цирконием напряжение переключения (или коэрцитивное напряжение) также имеет минимальные значения из всех составов.

4. Заключение

Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии, а также представленные в работе электрофизические характеристики тонких пленок на основе лантанзамещенного титаната висмута показали влияние легирующей примеси на микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства. Остаточный пьезоэлектрический отклик стабилен во времени, и для пленки лантанзамещенного титаната висмута,

легированной ниобием, сохраняется в течение 4 суток после предварительной поляризации. Для этого состава характерен также наибольший коэффициент управления (1.72) и отсутствие внутреннего электрического поля по результатам вольт-фарадных характеристик. Пленка лантанзамещенного титаната висмута, легированная Zr, является наиболее сегнетомягкой по сравнению с другими составами. Полученные в работе результаты показывают, что тонкие пленки BLT могут быть применены в технологии энергонезависимой памяти на основе бесвинцового сегнетоэлектрика.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-29-03042). Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-696).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo. *Nature* **401**, 682 (1999).
- [3] N. Pavlović, V. Koval, J. Dusza, V. V. Srdić. *Ceram. Int.* **37**, 2, 487 (2011).
- [4] J. Chen, Q. Yun, W. Gao, Y. Bai, C. Nie, S. Zhao. *Mater. Lett.* **136**, 1, 11 (2014).
- [5] H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gösele. *Science* **296**, 2006 (2002).
- [6] C. Xue, X. Sun, Y. Zhang, Y. Zhao, H. Zhu, Q. Yang, M. Liu, C. Wang, J. Ouyang. *Ceram. Int.* **43**, 11, 8459 (2017).
- [7] C.J. Lu, Y. Qiao, Y.J. Qi, X. Q. Chen, J.S. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222901 (2005).
- [8] A. Gannepalli, D.G. Yablon, A.H. Tsou, R. Proksch. *Nanotechnology* **24**, 15, 159501 (2013).
- [9] Е.И. Гольдман, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. *ПТЭ* **6**, 110 (1997).
- [10] P. Gautam, A. Sachdeva, S.K. Singh, M. Arora, R.P. Tandon. *Integr. Ferroelectr.* **122**, 1, 126 (2010).
- [11] S.K. Singh, H. Ishiwara, J. *Mater. Res.* **21**, 4, 988 (2006).
- [12] М.С. Афанасьев, Д.А. Киселев, С.А. Левашов, А.А. Сивов, Г.В. Чучева. *ФТТ* **61**, 10, 1948 (2019).
- [13] Q. Li, Y. Liu, R.L. Withers, Y. Wan, Z. Li, Z. Xu, J. *Appl. Phys.* **112**, 052006 (2012).
- [14] V.V. Osipov, E.Y. Kaptelev, S.V. Senkevich, D.A. Kiselev, I.P. Pronin. *Ferroelectrics* **525**, 1, 76 (2018).
- [15] В.В. Осипов, Д.А. Киселев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. *ФТТ* **57**, 9, 1748 (2015).
- [16] P. Murali. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 10, 1339 (2001).

Редактор К.В. Емцев