

Влияние термической обработки и легирования лантаном на микроструктуру золь-гель пленок феррита висмута

А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹, А.В. Еськов²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: золь-гель методом получены тонкие пленки BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ на кремнии с платиновым подслоем и кварцевом стекле. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности и микроструктура пленок после отжига при 500–700 °С. Показано, что легирование лантаном снижает температуру формирования перовскитной фазы, увеличивает размер кристаллитов и уменьшает шероховатость. С ростом температуры отжига увеличивается содержание висмута и железа в кристаллитах. Толщина пленок после отжига при 700 °С составляет 180–265 нм в зависимости от состава.

Ключевые слова: золь-гель метод, тонкие пленки, феррит висмута, лантан, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, отжиг

1. Введение

Золь-гель методом могут быть получены различные классы перспективных функциональных оксидных и сложнооксидных материалов, в том числе в виде тонких слоев. Так, сегнетоэлектрики со структурой слоистого перовскита, такие как танталат (танталат-ниобат) висмута-стронция $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$), характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, высокими пьезоэлектрическими и пироэлектрическими коэффициентами, приемлемыми электрооптическими свойствами и надежным переключением поляризации, что делает их перспективными для применения в энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом.

Феррит висмута со структурой перовскита является единственным однофазным соединением перовскита, который одновременно обладает сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, а активирование ионами редкоземельных элементов приводит к изменению его структуры, что позволяет контролировать функциональные свойства.

Магнитные сенсоры, электрически переключаемые постоянные магниты и другие устройства, предназначенные для записи информации высокой плотности (MRAM) [1], могут быть созданы на основе материала BiFeO_3 , который обладает структурой перовскита. BiFeO_3 (BFO) характеризуется ромбоэдрической структурой перовскита с пространственной группой $R3c$. При высокой температуре Кюри (1103 К) происходит сегнетоэлектрическое упорядочение, а при температуре магнитного перехода 643 К - антиферромагнитное упорядочение типа G [1]. Авторы [2-3] провели исследование керамики состава BFO. Следствием высокой проводимости ромбоэдрической фазы BFO является и высокая плотность дефектов. Известно, что добавление небольшого количества редкоземельного иона (до 10 %) в BFO способствует образованию перовскитной фазы и, следовательно, повышает магнитные свойства $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ (BFLO) по сравнению с BiFeO_3 [1, 4-5].

В работе проведено комплексное исследование влияния термической обработки и легирования лантаном на микроструктуру, морфологию поверхности и

фазообразование тонких пленок феррита висмута (BiFeO_3), полученных золь-гель методом, с целью оптимизации технологических режимов формирования функциональных слоев для микроэлектронных применений.

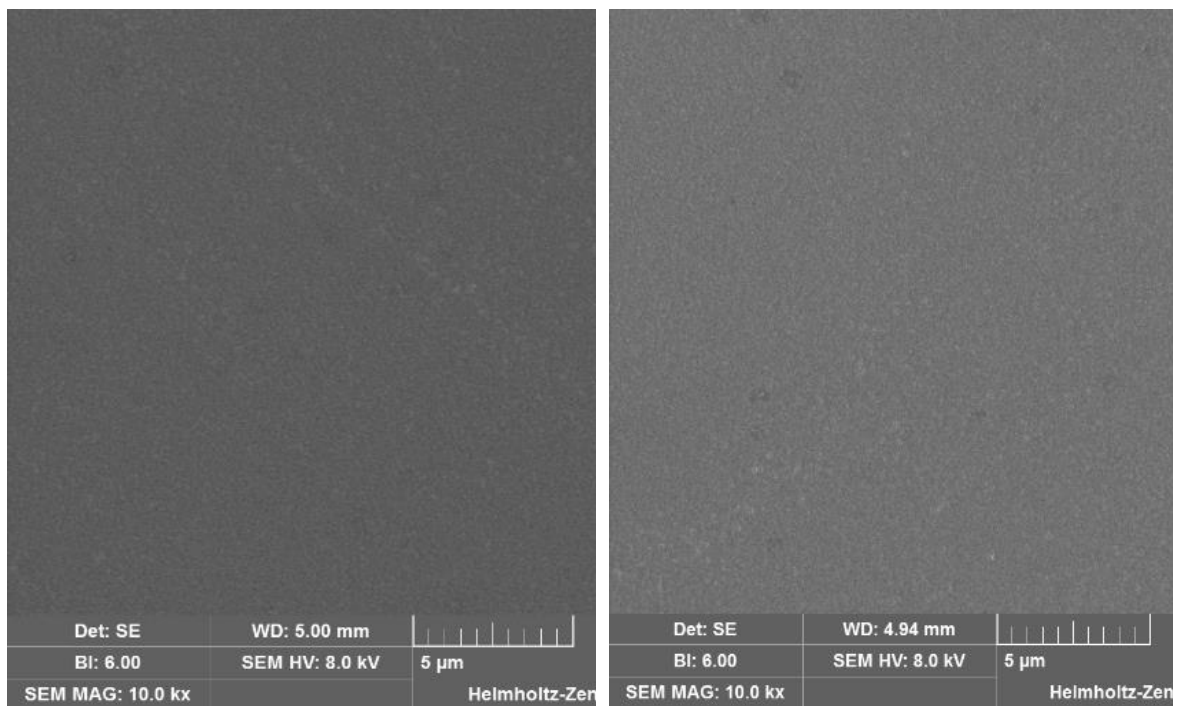
2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

С применением отдельного гидролиза синтезированы слои состава BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из нитратов висмута и железа (висмута, железа и лантана), азотной и лимонной кислот с добавлением поверхностно-активного вещества 2-метоксиэтанолamina с целью стабилизации вязкости золя. Все использованные реактивы имели квалификацию ОСЧ. Исходные соли металлов были растворены в дистиллированной воде, затем при добавлении кислот и поверхностно-активных веществ в смеси проходили реакции гидролиза и поликонденсации до образования золя. Выпаривание проходило на термоплите около 4-5 часов при температуре (80 - 90)°С. Затем золь наносился на подложку методом центрифугирования при частоте вращения подложки ~ 2000 об/мин. В качестве подложки использовалась монокристаллическая кремниевая пластина с платиновым подслоем либо кварцевое стекло. После каждого цикла осаждения производился отжиг сформированного подслоя при 250 °С в течение 5 мин. Затем, после достижения необходимой толщины слоя, образцы обрабатывались в течение 1 ч при 500, 550, 600 °С соответственно [6].

Для исследования влияния термической обработки на микроструктуру и состав ферромагнитных BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ тонких пленок использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN Vega 3. Были получены СЭМ-изображения ферромагнитных тонких золь-гель пленок BiFeO_3 (рисунок 1), отожженных при температурах 550 °С, 600 °С и 700 °С, а также $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ золь-гель слоев (рисунок 2), термическая обработка которых осуществлялась при температурах 600 °С и 700 °С.

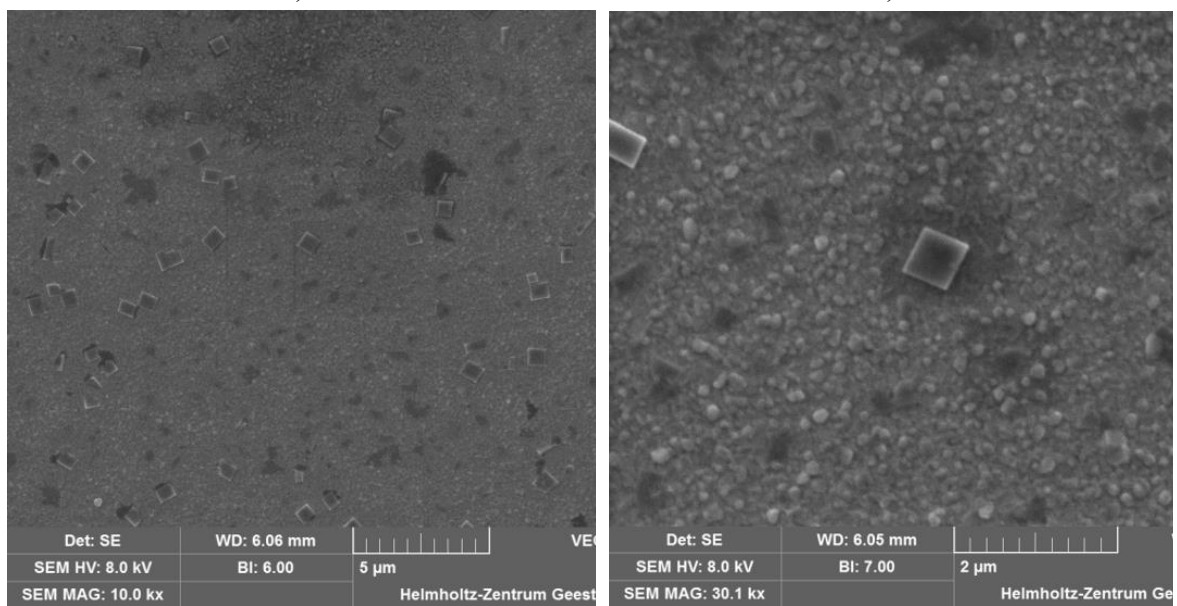
Элементный анализ показал значительное увеличение процентного содержания висмута (Bi) и железа (Fe) с ростом температуры отжига в точках, в которых присутствуют сформированные кристаллы феррита висмута.

На рисунке 5.10 приведены РЭМ-сколы пленок BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, отожженных при 700 °С. Видно, что толщина пленки BiFeO_3 меняется в пределах 180 - 222 нм, а пленки $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ – 230 - 265 нм.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 1. СЭМ-изображение пленок BiFeO₃, полученных при температурах отжига: а - 500 °С; б - 600 °С; в - 700 °С (увеличение 10000х); г – 700 °С (увеличение 30100х).

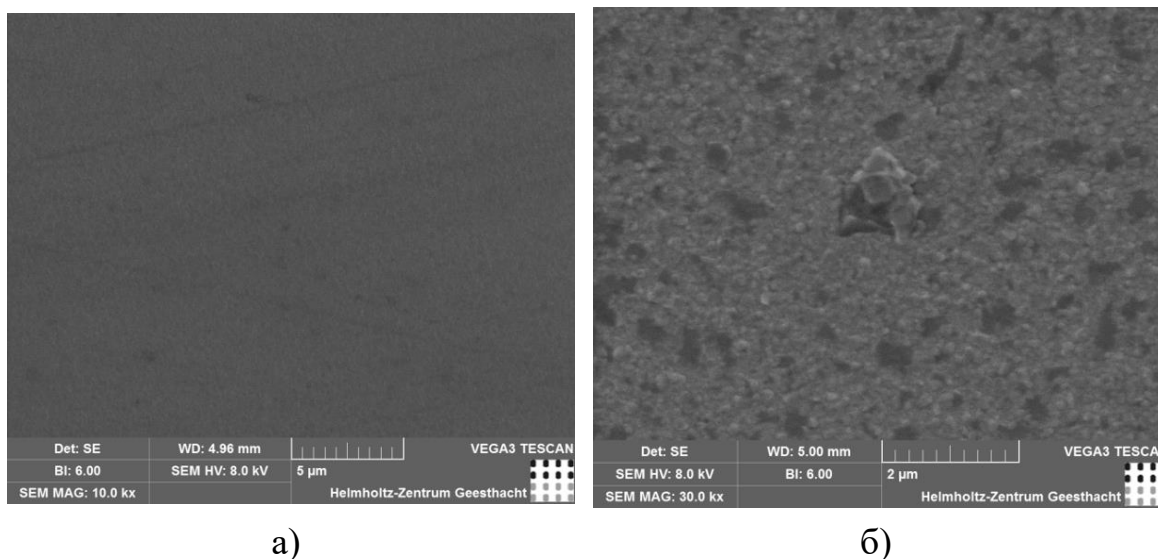


Рисунок 2. СЭМ-изображения слоев $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ (а – температура отжига 600 °С, б – температура отжига 700 °С).

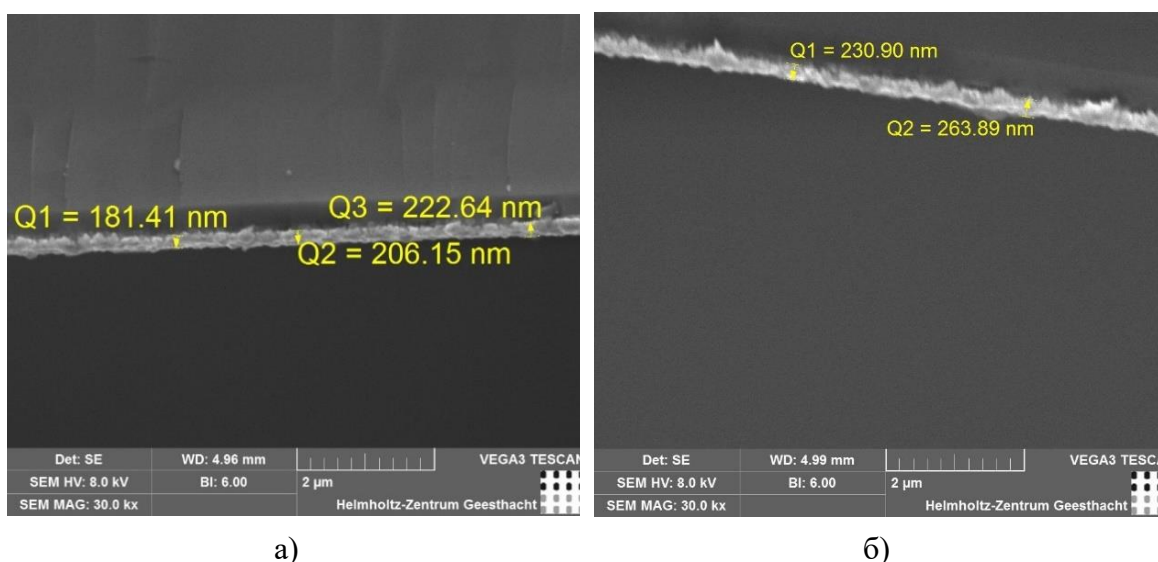


Рисунок 3. РЭМ-сколы пленок BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, отожженных при 700 °С

Таким образом, определено влияние температуры обработки и легирования лантаном на микроструктуру и морфологию поверхности золь-гель пленок состава BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, заключающееся в снижении температуры формирования фазы перовскита [1], росте среднего размера кристаллитов с одновременным снижением субшероховатости при введении лантана в пленку [7].

3. Заключение

Золь-гель методом получены тонкие пленки BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ на кремниевых подложках с платиновым подслоем и на кварцевом стекле. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено влияние температуры отжига и легирования лантаном на микроструктуру и морфологию поверхности. Повышение температуры отжига приводит к росту кристаллитов и увеличению содержания висмута и железа в формирующихся фазах. Введение лантана снижает температуру образования перовскитной фазы, увеличивает средний размер кристаллитов и уменьшает субшероховатость поверхности.

Толщина пленок BiFeO_3 после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $180\text{--}222\text{ нм}$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ – $230\text{--}265\text{ нм}$.

Легирование лантаном и применение отдельного гидролиза позволяют контролировать структурно-морфологические характеристики пленок феррита висмута. Полученные данные о микроструктуре и условиях формирования слоев BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ могут быть использованы при дальнейшем исследовании их диэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных свойств.

Список литературы

1. Хахомов С. А. и др. Изучение влияния состава и типа иона-модификатора на структурные свойства ферромагнитных BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ слоев // Материалы Международной юбилейной научно-практической конференции, посвященной 90-летию ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2020. – Ч. 3. – С. 187-191.
2. Karpinsky D. V. et al. Structural and magnetic phase transitions in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_1-x\text{Mn}_x\text{O}_3$ multiferroics // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 692. – С. 955-960.
3. Karpinsky D. V. et al. Phase coexistence in $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ ceramics // Journal of Materials Science. – 2014. – Т. 49. – №. 20. – С. 6937-6943.
4. Machado P. et al. Band gap tuning of solution processed ferroelectric perovskite $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ thin films // Chemistry of Materials. – 2019. – Т. 31. – №. 3. – С. 947–954.
5. Karpinsky D. V. et al. Thermodynamic potential and phase diagram for multiferroic bismuth ferrite (BiFeO_3) // npj Computational Materials. – 2017. – Т. 3. – С. 20-27.
6. Малютина-Бронская В. В. и др. Легированные пленки оксида цинка для конверсии спектра кремниевых солнечных элементов // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – №. 3 (36). – С. 32-38.
7. Васкевич В. В. и др. Формирование и исследование свойств золь-гель покрытий, предназначенных для модификации поверхности полимерных материалов // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5. – №. 4. – С. 64–70.