

Filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ processados em forno microondas (*$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films processed in microwave oven*)

J. S. Vasconcelos^{1,3}, N. S. L. S. Vasconcelos^{1,4}, S. M. Zanetti¹,
J. W. Gomes², E. Longo², E. R. Leite², J. A. Varela¹

¹CMDMC, LIEC, Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista
Araraquara, SP, 14801-970
sales06@uol.com.br

²CMDMC, LIEC, Departamento de Química
Universidade Federal de S. Carlos
S. Carlos, SP, 13560-905

³Departamento de Eletroeletrônica, ⁴Departamento de Química,
Centro Federal de Educação Federal do Maranhão, S. Luís, MA, 65025-001

Resumo

Filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ foram depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e, pela primeira vez, sinterizados em forno microondas doméstico. Os padrões de difração de raios X mostraram que os filmes são policristalinos. O processamento por microondas permite utilizar baixa temperatura na síntese e obter filmes com boas propriedades elétricas. Ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de Força Atômica (MFA) revelam boa aderência entre filme e substrato, com microestrutura de superfície apresentando grãos finos e esféricos e rugosidade de 4,7 nm. A constante dielétrica e o fator de dissipação, para frequência de 100 KHz, à temperatura ambiente, foram de 77 e 0,04, respectivamente. A polarização remanescente (2P_r) e o campo coercitivo (E_c) foram 1,04 μC/cm² e 33 kV/cm. O comportamento da densidade de corrente de fuga revela três mecanismos de condução: linear, ôhmico e outro mecanismo que pode ser atribuído à corrente de Schottky. Dos padrões de DRX, análises das imagens por MEV e topografia de superfície por MFA observa-se que 10 min de tratamento térmico a 550 °C, em forno microondas, é tempo suficiente para se obter a cristalização do filme.

Palavras-chave: filmes finos, SBT, ferroelétrico, cristalização, microondas.

Abstract

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates and, for the first time, sintered in a domestic microwave oven. The X-ray diffraction patterns showed that the films are polycrystalline. The microwave processing allows to use a low temperature for the synthesis, obtaining films with good electrical properties. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) results reveal good adherence between film and substrate and a surface microstructure presenting thin and spherical grains and roughness of 4.7 nm. The dielectric constant and the dissipation factor, for a frequency of 100 KHz at room temperature, were 77 and 0.04, respectively. The remaining polarization (2P_r) and the coercive field (E_c) were 1.04 C/cm² and 33 kV/cm, respectively. The behavior of the drift current density reveals three electric conduction mechanisms: linear, ohmic and another mechanism that can be attributed to the Schottky current. From the XRD patterns, analyses of the SEM images and AFM surface topography it was noticed that 10 min of thermal treatment at 550 °C, in a microwave oven, is enough time to obtain the crystallization of the films.

Keywords: thin films, SBT, ferroelectrics, crystallization, microwave.

INTRODUÇÃO

Estudos em filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) têm sido realizados principalmente para aplicação como memórias ferroelétricas não voláteis de alta densidade de acesso aleatório (NVFeRAM). O SBT é um potencial candidato para utilização como memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FRAMs), uma vez que apresenta alta constante dielétrica, alta temperatura de Curie, baixa corrente de fuga, resistência à fadiga e retenção de polarização [1]. Além disso, o

chaveamento e a saturação da polarização de filmes SBT podem ser obtidos para tensões abaixo de 3 V. A estrutura cristalina do SBT é ortorrômbica composta por camada de perovskita (SrTa_2O_7)²⁻ alternadas por camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ [2]. O SBT tem sido preparado por diversas técnicas como decomposição metalorgânica (MOD) [3], deposição de vapor químico de organometálicos (MOCVD) [4], deposição de vapor químico de organometálicos por ressonância (ECR-MOCVD) [5], deposição de solução de organometálicos modificado (MOSD) [6], deposição por laser pulsado (PLD)

[7], sol-gel [8] e pelo método dos precursores poliméricos [9]. Estas técnicas, aliadas às suas propriedades elétricas, fazem deste material um potencial candidato para fabricação de dispositivos de memórias. Por outro lado, a maioria destes processos não é adequada para obtenção de memórias de alta densidade, devido, principalmente, às altas temperaturas de tratamento dos filmes, acima de 650 °C. Entretanto, uma alta ferroeletricidade é obtida quando o SBT é tratado termicamente acima de 700 °C [5].

É possível obter-se a fase perovskita com temperatura de tratamento da ordem de 650 °C, entretanto a ferroeletricidade mostra-se pouco intensa devido ao pequeno tamanho de grãos [10].

Este artigo relata a preparação de filmes finos de SBT, pelo método dos precursores poliméricos modificado (Pechini), utilizando um forno microondas doméstico para o tratamento térmico a baixa temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento detalhado para síntese e caracterização da resina de SBT foi descrito anteriormente [9]. Na síntese, foram utilizados como reagentes SrCO₃, Bi₂O₃ e etóxido de tântalo. A razão molar entre o estrôncio, bismuto e tântalo foi 1:2:2, a razão molar entre ácido cítrico/metálico foi 3:1 e a razão em massa ácido cítrico/etilenoglicol foi 60:40.

Os filmes foram depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si por “spin coating”. Várias camadas foram depositadas a 5000 rpm por 20 s e secas a 120 °C ao ar. Cada camada foi pré-tratada termicamente a 400 °C, por 2h, para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, dois processos de cristalização foram utilizados: a 550 °C por 10 min em forno microondas e a 700 °C em forno convencional por 2 h. Para o tratamento térmico no forno microondas utilizou-se susceptores de SiC para processo híbrido, com taxa de aquecimento de aproximadamente 300 °C/min, enquanto que com forno convencional a taxa de aquecimento foi 5 °C/min.

Para caracterização elétrica, foram depositados eletrodos de ouro com área nominal de 7,07 x 10⁻⁴ cm², por “sputtering”. Após a deposição dos eletrodos, os filmes foram tratados a 300 °C por 30 min, em atmosfera de O₂, para obter-se um melhor contato eletrodo/filme.

A estrutura dos filmes foi analisada por difratometria de raios X com ânodo rotatório (HIGAKU, D5000) usando radiação CuK α a 40 kV e 150 mA. A caracterização da morfologia de superfície foi feita por MFA (Digital, NanoScope 3 A) e MEV (Zeiss DSM940A).

As propriedades dielétricas dos filmes SrBi₂Ta₂O₉ foram obtidas como função da frequência na faixa 100 Hz-10 MHz à temperatura ambiente. A constante dielétrica, o fator de dissipação e as curvas capacitância-tensão (C-V) foram medidas em um analisador de impedância HP4194A. As medidas de I-V e de histerese por polarização utilizando um equipamento RADIANT (RT600HVS) no modo corrente-tensão e modo “virtual ground”, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra os difratogramas de raios X para os filmes de SBT tratados a 550 °C em forno microondas e a 700 °C em forno convencional. O filme tratado a 550 °C apresenta fase do tipo perovskita com picos finos e bem definidos. O difratograma obtido, além de ser característico de boa cristalinidade, apresenta-se melhor do que os reportados anteriormente a 600 °C em forno convencional [6, 11]. A largura à meia altura da ordem de 0,19° foi obtida para orientação (115), importante para análise da propriedade ferroelétrica do material. Nenhum pico de intensidade significativa que corresponda a uma fase secundária foi observado. Por outro lado, as intensidades dos picos são comparáveis às do filme tratado a 700 °C em forno convencional.

As Figs. 2 e 3 ilustram as imagens por MEV da secção transversal e superfície dos filmes tratados a 700 °C e 550 °C, respectivamente. Os filmes apresentam camadas densas, uniformes e microestrutura de grãos finos. Observa-se que os grãos obtidos a 550 °C são mais finos que os obtidos a 700 °C, concordando com a magnitude da temperatura de cristalização. O exame das superfícies revela uma superfície plana para o filme tratado a 700 °C, no entanto, há pontos irregulares para o de 550 °C. As camadas do filme tratado em microondas apresentam-se aderidas à interface e sem interdifusão. As espessuras dos filmes, medidas por MEV, foram 232 nm e 277 nm para filmes tratados a 550 °C e 700 °C, respectivamente. As análises das espessuras dos filmes indicam que o tratamento térmico com microondas provoca uma maior densificação nas camadas do filme.

As topografias de superfície em 2D e 3D do filme tratado a 550 °C obtidas por MFA são ilustradas na Fig. 4. Os grãos apresentam-se esféricos e bem definidos com uma microestrutura densa, sem trincas e rugosidade de 4,7 nm.

Das análises dos difratogramas de raios X, imagens de

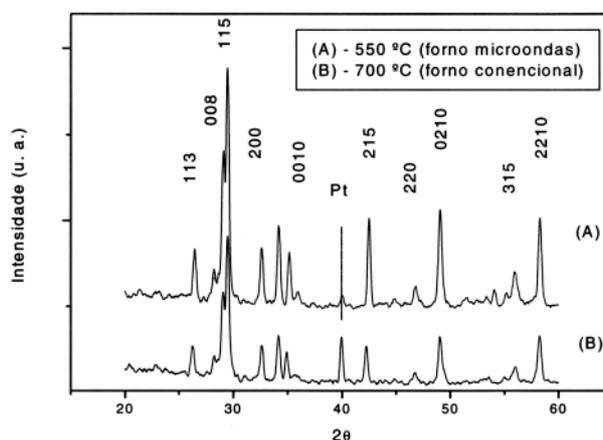


Figura 1: Difratogramas de raios X do filme fino de SrBi₂Ta₂O₉: (a) preparado a 550 °C em forno microondas; (b) a 700 °C em forno convencional.

[Figure 1: XRD patterns of SrBi₂Ta₂O₉ thin films heat-treated in: (a) microwave oven at 550 °C; (b) conventional furnace at 700 °C.]

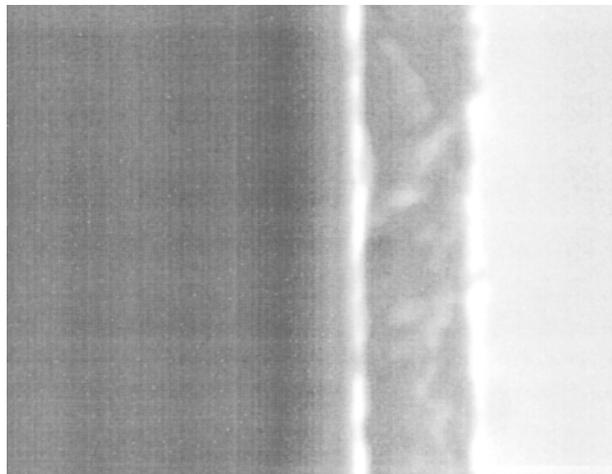
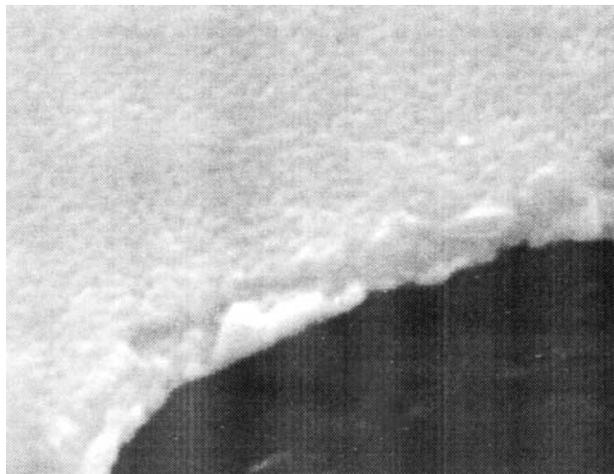


Figura 2: Secção transversal e microestrutura da superfície do filme fino de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, em forno convencional.
 [Figure 2: Cross-section and surface microstructure of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film heat-treated at $700\text{ }^\circ\text{C}$ using a conventional furnace.]

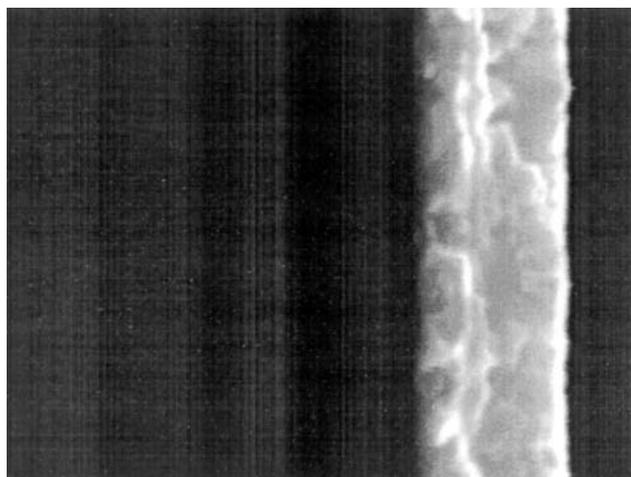
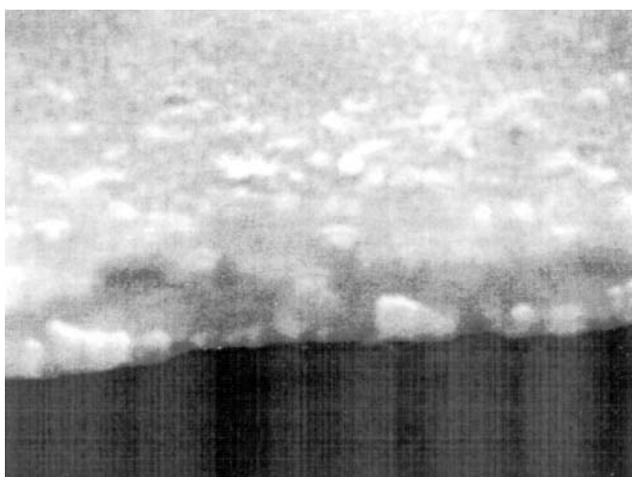


Figura 3: Secção transversal e microestrutura, obtidas por MEV, da superfície do filme fino de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, tratado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em forno microondas.

[Figure 3: SEM images showing the cross-section and surface microstructure of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film heat-treated at $550\text{ }^\circ\text{C}$ using a microwave oven.]

superfície por MEV e topografia de superfície por AFM, observa-se que 10 min de tratamento térmico em forno microondas é o tempo para otimizar a cristalização do filme.

A Fig. 5 ilustra a variação da constante dielétrica relativa (ϵ_r) e o fator de dissipação ($\tan \delta$), em função da frequência de 100 Hz a 10 MHz, à temperatura ambiente. As curvas de constante dielétrica relativa e do fator de dissipação apresentam-se praticamente independentes da frequência, quando analisadas nesta faixa de frequência. A constante dielétrica a 100 kHz é 77 e o fator de dissipação da ordem de 0,04. Observa-se uma leve dispersão em torno de 14% com o aumento da frequência aplicada de 100 Hz a 1 MHz, que pode ser devida às cargas na interface eletrodo/filme.

A relação entre o bias dc e a capacitância é ilustrada na Fig. 6. As curvas em forma de borboleta são simétricas com picos de 216,5 pF para o lado positivo e 217,2 pF para o lado negativo. Esta diferença observada nos valores de picos pode ser atribuída a uma retenção de domínios elétricos durante o

chaveamento.

A Fig. 7 ilustra o ciclo de histerese, observado na frequência de 60 Hz à temperatura ambiente, para uma variação de tensão de -12 V a +12 V no filme de SBT tratado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ em forno microondas. O filme apresenta comportamento típico de material ferroelétrico. A polarização remanescente ($2P_r$) e o campo coercitivo (E_c) foram $1,04\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $33\text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente. Este resultado é similar ao obtido por Kato [1].

A corrente de fuga é um importante parâmetro para determinação da confiabilidade de um dispositivo de memória. O comportamento da densidade de corrente de fuga em função do campo elétrico é ilustrado na Fig. 8. Na curva $\log J$ (A/cm^2) versus $\log E$ (kV/cm), a densidade de corrente de fuga mantém-se praticamente linear até $40\text{ kV}/\text{cm}$, em seguida aumenta linearmente até $121\text{ kV}/\text{cm}$, a qual corresponde ao mecanismo do tipo ôhmico. Acima deste valor de campo elétrico a condução de corrente de fuga dá-se por outros mecanismos, os quais podem ser: condução limitada por cargas

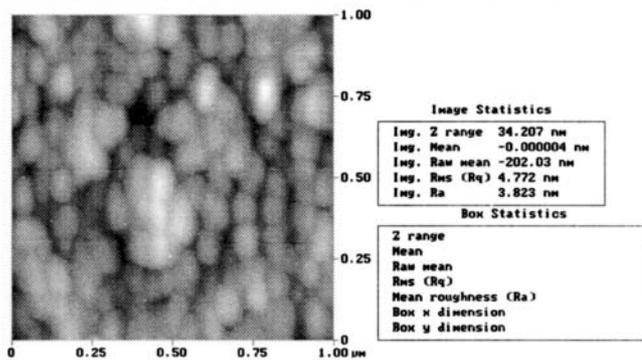
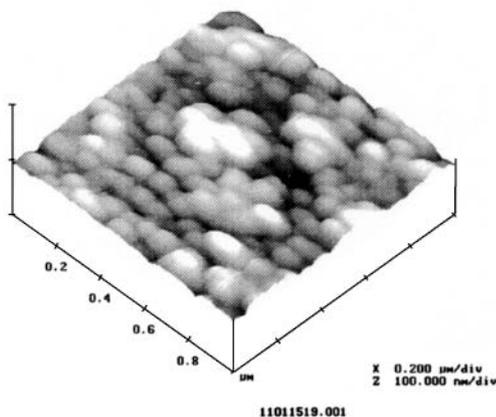


Figura 4: Imagem de microscopia de força atômica do filme fino de SrBi₂Ta₂O₉; (a) imagem de superfície; (b) rugosidade.
 [Figure 4: AFM images of a SrBi₂Ta₂O₉ thin film: (a) surface image; (b) roughness.]

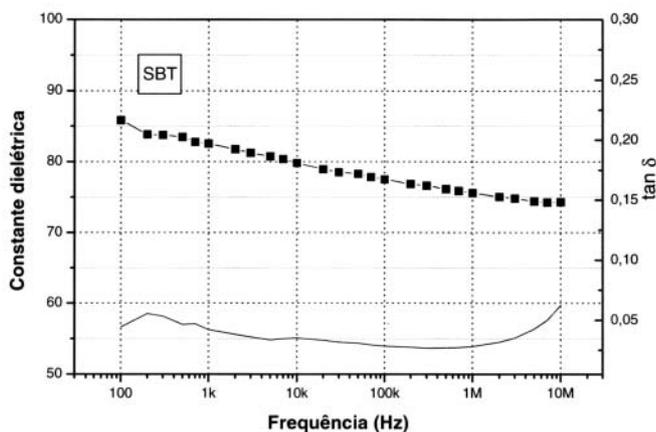


Figura 5: Constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência para o filme fino de SrBi₂Ta₂O₉ tratado a 550 °C em forno microondas.
 [Figure 5: Dielectric constant and dissipation factor versus frequency for the SrBi₂Ta₂O₉ thin film heat-treated at 550 °C using a microwave oven.]

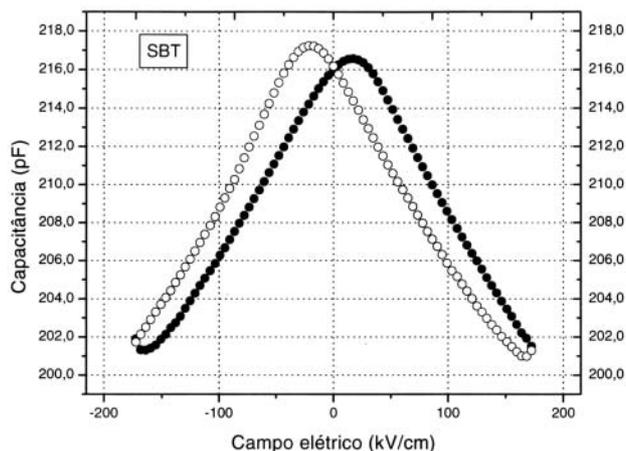


Figura 6: Característica C-V para o filme fino de SrBi₂Ta₂O₉ tratado a 550 °C em forno microondas.
 [Figure 6: C-V characteristics for the SrBi₂Ta₂O₉ thin film heat-treated at 550 °C using a microwave oven.]

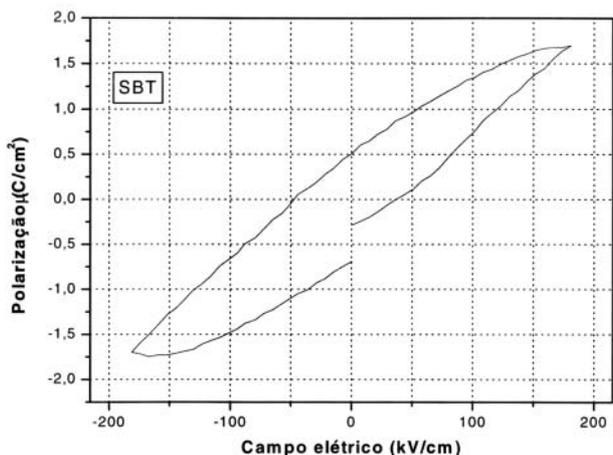


Figura 7: Ciclo de histerese para o filme fino de SrBi₂Ta₂O₉ tratado a 550 °C em forno microondas.
 [Figure 7: Hysteresis loop for the SrBi₂Ta₂O₉ thin film heat-treated at 550 °C using a microwave oven.]

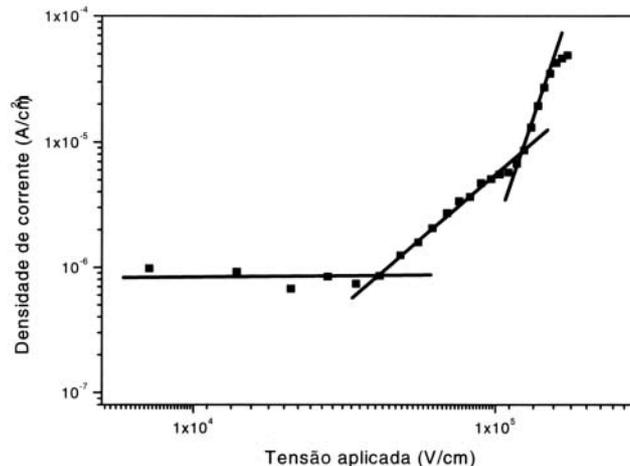


Figura 8: Densidade de corrente de fuga para o filme fino de SrBi₂Ta₂O₉ tratado a 550 °C em forno microondas.
 [Figure 8: Drift current density for the SrBi₂Ta₂O₉ thin film heat-treated at 550 °C using a microwave oven.]

espaçiais ou limitada por interface (corrente de Schottky). A corrente de fuga obtida a 100 kV/cm é da ordem de $5,23 \times 10^{-6}$ A/cm².

Estudos estão sendo realizados para se obter filmes finos de SBT com melhores propriedades ferroelétricas, como variação de temperatura e tempo de tratamento térmico, utilizando forno de microondas.

CONCLUSÕES

Filmes finos de SrBi₂Ta₂O₉ foram preparados utilizando o método precursor polimérico e cristalizados em forno convencional e microondas. As análises por difração de raios X revelaram que os filmes são policristalinos, com picos intensos e distintos. O tempo de 10 min para tratamento térmico em forno microondas foi suficiente para obtenção de picos definidos e boa cristalinidade. Os filmes obtidos a 550 °C apresentaram grãos finos esféricos com superfície plana e alguns pontos irregulares. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura revelaram boa aderência filme/substrato com espessura de 232 e 277 nm para tratamento térmico de 550 °C e 700 °C, respectivamente. Para o filme tratado em microondas, as imagens por microscopia de força atômica mostraram uma superfície densa com baixa rugosidade (4,7 nm). A constante dielétrica e o fator de dissipação, para frequência de 100 KHz, foram 77 e 0,04, respectivamente. A característica C-V apresenta curvas do tipo borboleta, típicas de materiais ferroelétricos, com valor de capacitância 216 pF a 17,5 kV. A polarização remanescente (2P_r) e o campo coercitivo (E_c) foram 1,04 μC/cm² e 33 kV/cm,

respectivamente. A corrente de fuga obtida a 100 kV/cm é da ordem de $5,23 \times 10^{-6}$ A/cm². Os resultados mostram que é possível obter filmes finos de SrBi₂Ta₂O₉ utilizando processamento à baixa temperatura com forno microondas doméstico.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 5417.
 - [2] B. Aurivillius, P. H. Fang, Phys. Rev. **126** (1962) 893.
 - [3] X. B. Chen, F. Yan, C. H. Li, Z. G. Zhang, J. S. Zhu, Y. N. Wang, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 369.
 - [4] N. Nukaga, K. Ishikawa, H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 5428.
 - [5] N. Nukaga, M. Mitsuya, H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 5496.
 - [6] P. C. Joshi, S. O. Ryu, X. Zhang, S. B. Desu, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1080.
 - [7] L. Dat, J. K. Lee, O. Auciello, A. I. Kingon, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 572.
 - [8] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, K. Ogi, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 5096.
 - [9] S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, E. B. Araújo, A. J. Chiquitito, J. A. Eiras, J. A. Varela, J. Mat. Res. **15**, 10 (2000) 2091.
 - [10] M. Mitsuya, N. Nukaga, K. Saito, M. Osada, H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 3337.
 - [11] K. Amanuma, T. Hase, Y. Miysaka, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 221.
- (*Rec.14/10/02,Ac.31/01/03*)