

04,06,13

## Сегнетоэлектрические свойства пленок легированного ниобием танталата стронция-висмута

© Д.А. Голосов<sup>1</sup>, С.М. Завадский<sup>1</sup>, В.В. Колос<sup>2</sup>, А.С. Турцевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> ОАО „Интеграл“, Минск, Беларусь

E-mail: dmgoosov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 7 июля 2014 г.)

В окончательной редакции 25 июня 2015 г.)

Исследованы характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок танталата стронция-висмута (SBT) и легированного ниобием танталата стронция-висмута (SBTN), нанесенных методом высокочастотного магнетронного распыления на подложки Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Для формирования структуры сегнетоэлектрика нанесенные пленки подвергались последующему отжигу при температуре 970–1070 К в атмосфере O<sub>2</sub>. Результаты рентгеновской дифракции показали, что в отличие от пленок SBT, у которых формирование фазы Ауривиллиуса наблюдается только при температуре отжига 1050–1070 К, в пленках SBTN формирование фазы отмечено уже при температуре 970 К.

Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, остаточной поляризации, коэрцитивной силы пленок SBT и SBTN от режимов последующего отжига. Обнаружено, что легирование ниобием пленок SBT позволяет практически в 3 раза увеличить остаточную поляризацию, примерно на 50 К увеличить температуру Кюри и повысить диэлектрическую проницаемость. В отличие от пленок SBT в случае пленок SBTN поляризация наблюдается уже при температуре отжига порядка 970 К.

Замена пленок SBT на SBTN при изготовлении конденсаторных модулей высокоплотной сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом (FeRAM) позволяет понизить температуру синтеза с 1070 до 990–1000 К, что повышает совместимость с планарной технологией полупроводниковых приборов. Однако увеличение коэрцитивного поля делает легированные ниобием пленки SBT менее привлекательными для применения в FeRAM.

### 1. Введение

В последние годы наметился резкий рост исследований, направленных на разработку сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом (Ferroelectric random access non-volatile memory, FeRAM) [1]. FeRAM имеет ряд преимуществ перед другими разновидностями памяти: высокая скорость чтения-записи, большое количество циклов перезаписи, длительное время хранения информации и низкое напряжение питания.

Ключевым этапом технологии FeRAM является получение сегнетоэлектрических конденсаторных структур. На ранних этапах в качестве наиболее вероятного сегнетоэлектрического материала для FeRAM рассматривался цирконат-титанат свинца (PZT) с общей формулой Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>. PZT обладает высокой остаточной поляризацией ( $2P_r = 20\text{--}40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) и относительно низкой температурой формирования фазы перовскита (820–920 К). Главным недостатком PZT является низкое сопротивление усталости. Пленки PZT значительно снижают количество накапливаемого заряда после 10<sup>6</sup>–10<sup>8</sup> циклов переполяризации [2]. Поэтому в дальнейшем исследования сосредоточились на альтернативных сегнетоэлектрических материалах на основе висмутсодержащих перовскитов, к которым, в

частности, относится танталат стронция-висмута (SBT) с формулой SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Отличительной особенностью сегнетоэлектриков на основе SBT является хорошая устойчивость к эффекту усталости (до 10<sup>12</sup> циклов переполяризации) и низкие токи утечки [3,4]. Однако высокая температура формирования сегнетоэлектрической фазы SBT (более 1020 К) создает большие проблемы при изготовлении FeRAM высокой плотности [5]. Последние исследования показали, что легированные ниобием пленки SBT (SBTN) характеризуются меньшей температурой отжига, лучшими сегнетоэлектрическими свойствами и имеют более высокие значения остаточной поляризации и температуры Кюри  $T_c$ , чем SBT [6,7].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния легирования ниобием на электрофизические свойства пленок SBT с целью снижения температуры формирования сегнетоэлектрической фазы для совмещения технологии изготовления ячеек FeRAM с традиционными технологиями микроэлектроники.

### 2. Эксперимент

Пленки SBT и SBTN наносились методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления. В качестве мишеней использовались диски из сегнетоэлектрической

керамики  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  и  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9.8}$  диаметром 39 mm и толщиной 4 mm. Для распыления применялась ВЧ-магнетронная распылительная система с мишенью диаметром 39 mm. Для питания магнетрона использовался ВЧ-источник питания (частота 13.56 MHz) с максимальной выходной мощностью 1300 W. Расход рабочих газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ) контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1.

В качестве подложек использовались структуры  $\text{Pt}$  (200 nm)/ $\text{TiO}_2$  (50 nm)/ $\text{SiO}_2$  (500 nm)/ $\text{Si}$ . До нанесения слоя сегнетоэлектрика структура нижнего  $\text{Pt}$ -электрода подвергалась предварительному отжигу при температуре 1070 K в атмосфере  $\text{O}_2$ . Время отжига 30 min.

В ходе экспериментов подложки устанавливались на расстоянии 82 mm от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $8 \cdot 10^{-4}$  Pa. Предварительно производилась очистка подложек ионным пучком. После очистки подложек производилось нанесение слоев. Распыление сегнетоэлектрических мишеней осуществлялось в смеси газов  $\text{Ar}/\text{O}_2$ . Расход рабочих газов во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{\text{Ar}} = 35$  ml/min,  $Q_{\text{O}_2} = 25$  ml/min. При этом давление в камере составляло 0.2 Pa. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и составляла 80 W. Уровень отраженной мощности не превышал 10% от падающей мощности. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 120 min. При этом толщина нанесенных пленок составляла порядка 500 nm.

Для формирования сегнетоэлектрической структуры нанесенные пленки подвергались последующему отжигу в установке ИК-нагрева „Изоприн“. Температура отжига  $T_{\text{ann}}$  изменялась от 970 до 1070 K. Время отжига составляло 10 min.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Структура и фазовый состав пленок SBT определялись методом рентгеновской дифракции (XRD) на рентгеновском дифрактометре Ultima IV в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенограммы записывались при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 20$ – $90^\circ$ .

Для измерения электрофизических характеристик пленки SBTN создавались конденсаторные структуры. Для этого на отожженную пленку SBTN методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний  $\text{Ni}$ -электрод. Площадь конденсаторов составляла  $0.096$  mm<sup>2</sup>. Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь и вольт-фарадные характеристики получались с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частотах  $25$ – $10^6$  Hz. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры. Для измерения коэрцитивной силы, максимальной и остаточной поляризации сегнетоэлектрических конденсаторных структур использовался метод Сойера–Тауэра. Кривые гистерезиса регистрировались с помощью цифрового

осциллографа С8-46. Кривые гистерезиса получены при напряженности поля 250 kV/cm на частоте 50 Hz.

### 3. Результаты и обсуждение

Проведены исследования влияния температуры отжига на структуру пленок SBT и SBTN. На рис. 1 представлены результаты рентгеновского дифракционного анализа пленок, отожженных в атмосфере  $\text{O}_2$  при различных температурах. Анализ нанесенных пленок методом рентгеновской дифракции показал, что непосредственно после нанесения пленки имели аморфную структуру. В спектре присутствовали интенсивные пики платины (111) при  $2\theta = 39.80^\circ$ , (200) при  $2\theta = 46.29^\circ$ , (311) при  $2\theta = 81.35^\circ$ , (222) при  $2\theta = 85.81^\circ$  и кремния (200) при  $2\theta = 32.96^\circ$ , (400) при  $2\theta = 69.13^\circ$ . В отличие от пленок SBT, у которых формирование фазы Ауривиллиуса наблюдалось только при температуре отжига 1050–1070 K, в пленках SBTN формирование фазы отмечено уже при температуре 970 K. Для пленок SBTN на дифрактограммах не обнаружено пиков, соответствующих фазам флюорита или пироклора. При увеличении температуры отжига пленок SBTN отмечено увеличе-

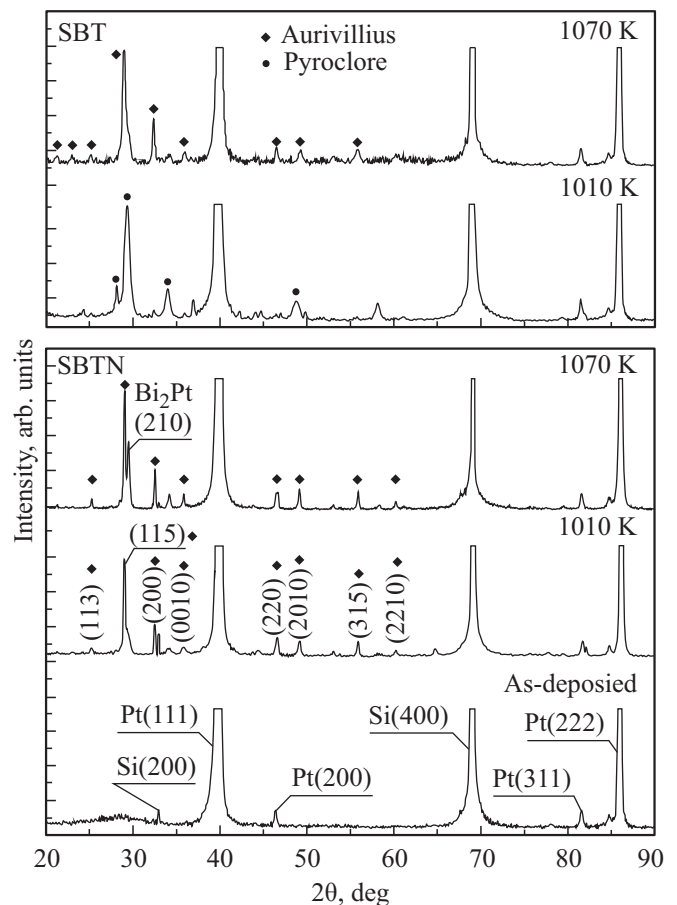


Рис. 1. Дифрактограммы пленок SBTN и SBT непосредственно после нанесения и после отжига при различных температурах.

Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства пленок SBT и SBTN

$T_{\text{ann}}, \text{K}$	$2P_{\text{max}}, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$2P_r, \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$2E, \text{kV}/\text{cm}$	$\epsilon$	$\text{tg } \delta$	$T_c, \text{K}$	$J_L, \text{A}/\text{cm}^2$ (при 100 kV/cm)
SBT							
970	4.42	0.73	137	44.6	0.054	–	$5.2 \cdot 10^{-6}$
990	4.78	1.1	141	32.42	0.062	–	$6.2 \cdot 10^{-6}$
1010	5.67	1.03	119	94.46	0.07	583	$2.6 \cdot 10^{-3}$
1030	9.8	3.09	125	107.1	0.078	587	$4.6 \cdot 10^{-3}$
1050	9.95	3.1	132	120.7	0.078	585	$6.8 \cdot 10^{-4}$
1070	9.98	3.02	140	124.6	0.073	588	$2.3 \cdot 10^{-4}$
SBTN							
970	8.0	2.8	102	84.3	0.042	637	$5.6 \cdot 10^{-3}$
990	10.2	4.2	107	101.2	0.04	633	$5.1 \cdot 10^{-3}$
1010	12.8	4.6	114	102.5	0.043	645	$4.9 \cdot 10^{-3}$
1030	15.2	5.5	121	132.9	0.052	646	$1.04 \cdot 10^{-5}$
1050	16.2	6.2	143	134.7	0.063	648	$7.6 \cdot 10^{-3}$
1070	17.1	9.2	157	152.0	0.062	645	$4.7 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Величины  $2P_{\text{max}}$ ,  $2P_r$ ,  $2E$  определены при анализе кривых гистерезиса, полученных при напряженности поля 250 kV/cm на частоте 50 Hz. Диэлектрические характеристики ( $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $T_c$ ,  $J_L$ ) измерялись на частоте 1 MHz.

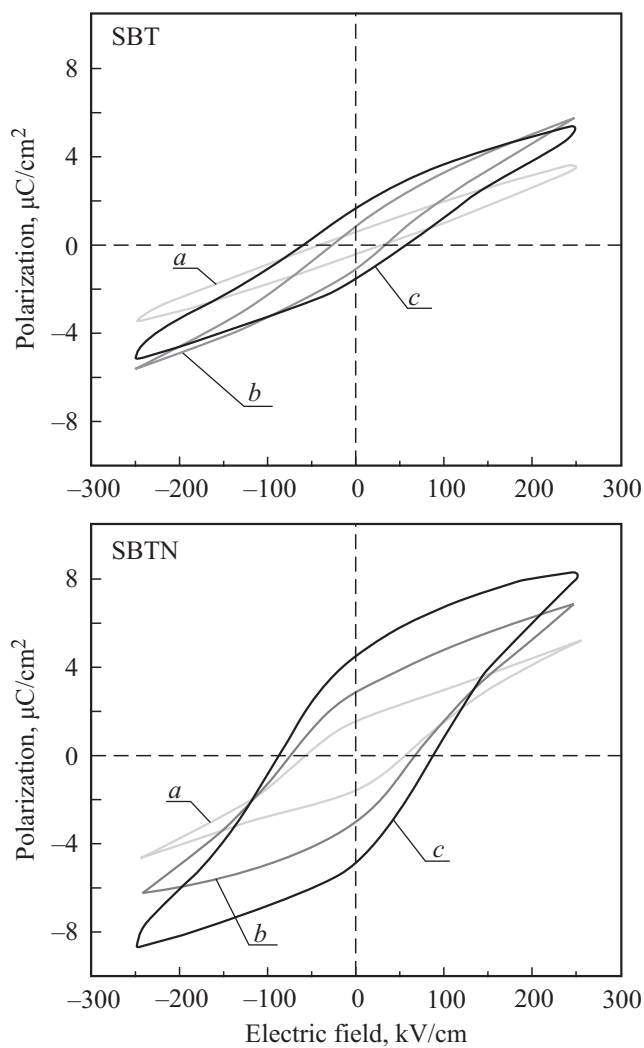


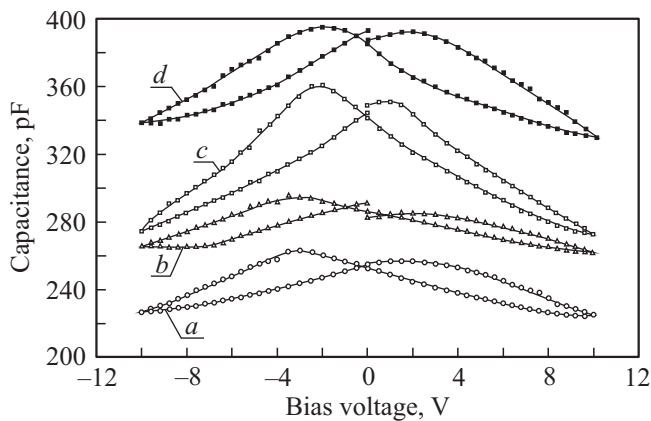
Рис. 2. Кривые гистерезиса конденсаторных структур Ni/SBT/Pt и Ni/SBTN/Pt, отожженных при различной температуре.  $T$ , К:  $a$  — 1010,  $b$  — 1050,  $c$  — 1070.

ние пика при  $2\theta = 29.5^\circ$ , который идентифицирован как  $\text{Bi}_2\text{Pt}$  (210). Следует отметить, что при частичной замене катионов  $\text{Ta}^{5+}$  на катионы  $\text{Nb}^{5+}$  в спектрах не обнаружено заметного сдвига и уширения рентгеновских рефлексов, что свидетельствует об отсутствии изменений параметров решетки. Это указывает на то, что при частичной замене катионов тантала катионами ниобия сохраняется структура слоистого перовскита.

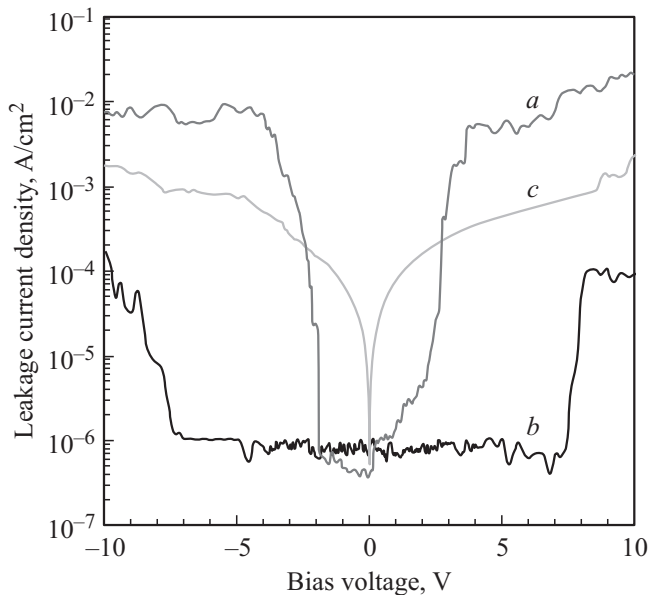
Анализ диэлектрических характеристик нанесенных пленок SBT и SBTN показал, что при увеличении температуры отжига в диапазоне 970–1070 К происходит рост диэлектрической проницаемости и незначительное увеличение тангенса угла диэлектрических потерь (см. таблицу). При изменении частоты от 25 до  $10^6$  Hz диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  пленок, имеющих структуру Ауривиллиуса, незначительно уменьшались. Для пленок SBT, отожженных при температуре 970–1010 К, имеющих структуру пирохлора, характерно резкое увеличение диэлектрических потерь до 0.8 на низких частотах.

В отличие от пленок SBT в случае пленок SBTN поляризация появлялась уже при температуре отжига порядка 970 К (рис. 2). При увеличении температуры отжига площадь гистерезиса увеличивалась как за счет увеличения остаточной поляризации  $2P_r$ , так и за счет коэрцитивной силы (см. таблицу). Для образцов, отожженных при температуре 1070 К, при напряженности поля 250 kV/cm значения максимальной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно  $2P_{\text{max}} = 17.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $2P_r = 9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $2E_c = 157 \text{kV}/\text{cm}$  для SBTN и  $2P_{\text{max}} = 9.98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $2P_r = 3.02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $2E_c = 140 \text{kV}/\text{cm}$  для SBT.

Вольт-фарадные характеристики конденсаторных структур Ni/SBTN/Pt представлены на рис. 3.  $C$ - $V$ -характеристики SBTN-конденсаторов, отожженных при температуре более 970 К, имели типичный для



**Рис. 3.** Вольт-фарядные характеристики пленок SBTN, отожженных при различной температуре.  $T, K$ :  $a$  — 970,  $b$  — 1010,  $c$  — 1050,  $d$  — 1070.



**Рис. 4.** Зависимость плотности токов утечки от напряжения смещения пленок SBTN, отожженных при различной температуре.  $T, K$ :  $a$  — 1010,  $b$  — 1030,  $c$  — 1070.

сегнетоэлектрических материалов куполообразный вид, что связано с поляризацией доменов в постоянном электрическом поле. Образец, отожженный при температуре 1050 K, показал самое большое изменение емкости для SBTN-конденсаторов, которое составило примерно 27%. Для SBT-конденсаторов куполообразная форма характеристики отмечена только при температуре отжига более 1030 K, а максимальное изменение емкости не превышало 8%.

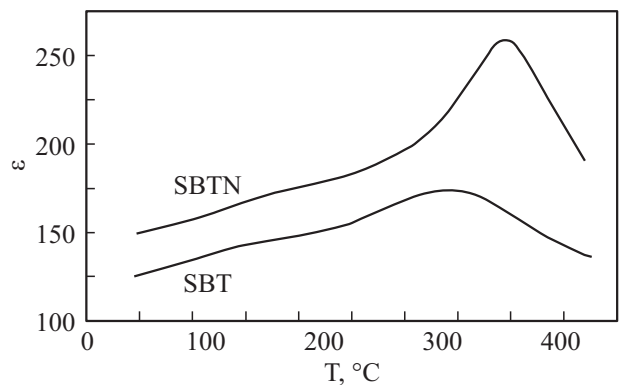
Форма вольт-амперных характеристик и плотность токов утечки конденсаторных структур также зависели от температуры отжига (рис. 4). Плотность тока утечки  $J_L$  пленок SBT и SBTN при нулевом смещении для всех температур отжига составляла порядка  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

При напряженности электрического поля 100 kV/cm для пленок SBT со структурой пирохлора плотность токов утечки составляла менее  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> и резко увеличивалась до  $(2-4) \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> при формировании смешанной фазы (см. таблицу). При дальнейшем увеличении температуры и формировании фазы Ауривиллиуса величина  $J_L$  снижалась до  $2.3 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Для пленок SBTN, имеющих структуру Ауривиллиуса во всем диапазоне исследуемых температур,  $J_L$  постепенно снижалась до  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> при температуре отжига 1030 K, а затем резко увеличивалась до  $7.6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> при дальнейшем росте температуры. По-видимому, увеличение плотности токов утечки при высоких температурах отжига пленок SBTN является следствием увеличения пористости пленки при ее структуризации. Следует отметить, что при напряжении смещения 10 В, что примерно соответствовало напряженности электрического поля 250 kV/cm, не происходило пробоя конденсаторных структур.

Температура Кюри сегнетоэлектрических пленок SBT незначительно изменялась в зависимости от температуры отжига и составляла порядка 583–588 K (см. таблицу). Это примерно на 20–25 K меньше, чем сообщалось для объемных образцов SBT, критическая температура которых составляет 608 K [8]. Фазовый переход имел более широкий температурный интервал. При температурах отжига менее 1010 K фазовый переход не наблюдался. При легировании ниобием температура Кюри увеличивалась до 633–648 K. При этом фазовый переход имел более выраженный характер.

Анализ полученных результатов показывает, что легирование ниобием пленок SBT ведет к увеличению поляризации, диэлектрической проницаемости (рис. 5) и температуры Кюри. Также отмечается снижение тангенса угла диэлектрических потерь. Однако легирование ниобием также приводит к некоторому увеличению коэрцитивного поля. Это требует более высоких напряжений для переключения поляризации.

Как известно, структуры SBT и ниобата стронция-висмута (SBN) относятся к семейству висмутсодержа-



**Рис. 5.** Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  пленок SBT и SBTN от температуры (температура отжига 1070 K).

ших слоистых перовскитоподобных соединений с общей формулой  $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ , где  $m$  определяет количество перовскитоподобных слоев  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ , находящихся между слоями  $(Bi_2O_2)^{2+}$  [9]. Для SBT и SBTN  $m = 2$ , т. е. элементарная ячейка этих сегнетоэлектриков состоит из двух перовскитоподобных слоев, расположенных между слоями  $(Bi_2O_2)^{2+}$ . В перовскитоподобных слоях малый по размеру ион  $B$  окружен кислородным октаэдром. Именно смещение этого „сегнетоактивного“ иона и вносит наибольший вклад в дипольный момент, образующий спонтанную поляризацию. Смещение тем больше, чем меньше размер иона  $B$ . Как отмечено выше, согласно данным XRD-анализа, при частичной замене пятивалентных катионов  $Ta^{5+}$  в SBT пятивалентными катионами  $Nb^{5+}$  сохраняется двухслойная структура Ауривиллиуса. Поскольку радиус иона  $Nb^{5+}$  (78 pm) равен радиусу иона  $Ta^{5+}$  (78 pm), в спектрах XRD не было обнаружено заметного сдвига и уширения рентгеновских рефлексов, что свидетельствует об отсутствии изменений параметров решетки. Однако такое замещение ведет к улучшению сегнетоэлектрических свойств пленок SBTN по сравнению с SBT. Данное улучшение свойств, по-видимому, связано с увеличением структурных искажений по причине более сильных ковалентных взаимодействий связей в октаэдрной ячейке Nb–O, чем в ячейке Ta–O. Ранее в других работах сообщалось, что именно увеличение ковалентности связей в октаэдрной ячейке оказывает более сильное влияние на поляризацию, чем изменение размеров и заряда иона  $B$  [10].

#### 4. Заключение

Исследованы характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок SBT и SBTN, нанесенных методом ВЧ-магнетронного распыления на подложки Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Результаты исследований показывают, что легирование ниобием пленок SBT позволяет понизить температуру формирования фазы Ауривиллиуса с 1050 К, как минимум, до 970 К. Легирование ведет к увеличению поляризации, диэлектрической проницаемости, температуры Кюри и снижению тангенса угла диэлектрических потерь. При температуре отжига 1070 К получены пленки SBTN с остаточной поляризацией  $2P_r = 9.2 \mu C/cm^2$ , коэрцитивной силой  $2E_c = 157 kV/cm$ , плотностью тока утечки  $4.7 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ . Средняя диэлектрическая проницаемость пленок SBTN, отожженных при температуре 1070 К, на частоте  $10^6$  Hz составила  $\epsilon = 152$ , тангенс угла диэлектрических потерь порядка  $tg \delta = 0.06$ . Температура Кюри пленок SBTN составила 633–648 К, что примерно на 50 К больше, чем для пленок SBT.

Полученные сегнетоэлектрические характеристики пленок SBTN позволяют использовать пленки в конденсаторных модулях высокоплотной FeRAM. Однако увеличение коэрцитивного поля делает легированные ниобием пленки SBT менее привлекательными для при-

менения в FeRAM. Следует отметить, что для нанесения пленок SBTN использовалась мишень с большим соотношением Nb:Ta (43:57). Возможно, снижение концентрации ниобия позволит понизить коэрцитивное поле при незначительном снижении остаточной поляризации.

#### Список литературы

- [1] Y. Fujisaki. Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 100 001 (2010).
- [2] H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori, C.A. Paz de Araujo. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5240 (1995).
- [3] V. Shrivastava, A.K. Jha, R.G. Mendiratta. Solid State Commun. **133**, 125 (2004).
- [4] R. Jain, V. Gupta, K. Sreenivas. Mater. Sci. Eng. B **78**, 63 (2000).
- [5] S.Y. Kweon, S.K. Choi, W.S. Yang, S.J. Yeom, J.S. Roh. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 5275 (2001).
- [6] T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu, S. Sun. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5464 (2000).
- [7] T. Masuda, Y. Miyaguchi, K. Suu, S. Sun. Integr. Ferroelectrics **31**, 23 (2000).
- [8] H. Amorin, I.K. Bdikin, A.L. Kholkin, M.E.V. Costa. ФТТ **48**, 501 (2006).
- [9] V. Aurivillius. Ark. Kemi. **1**, 463 (1949).
- [10] Чан Вань Тъяу, Н.Н. Крайник, В.А. Исупов, И.Г. Исмаилзаде. Кристаллография. **17**, 134 (1972).