

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА  
СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ НИОБИЕМ

Голосов Д.А.<sup>1</sup>, Завадский С.М.<sup>1</sup>, Мельников С.Н.<sup>1</sup>,  
Колос В.В.<sup>2</sup>, Окоджи Д.Э.<sup>1</sup>, Тонконогов Б.А.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>ОАО “Интеграл”, Минск

<sup>3</sup>Международный государственный экологический институт  
им. А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск

В последние годы наметился резкий рост исследований, направленных на разработку сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом (*FeRAM*) [1]. Ключевым этапом в технологии *FeRAM* является получение сегнетоэлектрических конденсаторных структур. В настоящее время в качестве наиболее вероятного сегнетоэлектрического материала для *FeRAM* рассматривается танталат стронция-висмута (SBT) с формулой  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Отличительной особенностью SBT является хорошая выносливость против усталости (до  $10^{12}$  циклов переполяризации) и низкие токи утечки [2]. Однако сравнительно низкая остаточная поляризация и высокая температура формирования сегнетоэлектрической фазы SBT (более  $750^\circ\text{C}$ ) создает большие проблемы при изготовлении *FeRAM* [3]. Ранее проведенные исследования показали, что легирование ниобием SBT (SBTN) позволяет уменьшить температуру отжига, улучшить сегнетоэлектрические свойства и достигнуть более высоких значений остаточной поляризации и температуры Кюри по сравнению с SBT [4-5]. В ряде статей приводятся результаты исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленок SBTN при определенной концентрации ниобия в мишени. При этом практически отсутствует информация о влиянии степени легирования ниобием на свойства пленок SBTN и оптимальному содержанию ниобия. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования влияния степени легирования ниобием на диэлектрические и поляризационные характеристики пленок SBTN.

Экспериментальная установка для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления была выполнена на базе вакуумного поста Leybold-Heraeus A550 VZK рис. 1. Камера вакуумной установки оборудована фланцевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов на основе ускорителя с анодным слоем, который использовался для предварительной очистки подложек. Для распыления сегнетоэлектрических мишеней использовалась ВЧ магнетронная распылительная система RIF.041 с мишенью  $\varnothing 41$  мм. Для питания магнетрона использовался ВЧ источник питания (частота 13.56 МГц) с максимальной выходной мощностью 1300 Вт. В качестве мишеней использовались диски

из ниобата-танталата стронция-висмута (SBTN)  $\varnothing 41$  мм и толщиной 4 мм. Состав распыляемых мишеней приведен в таблице 1.

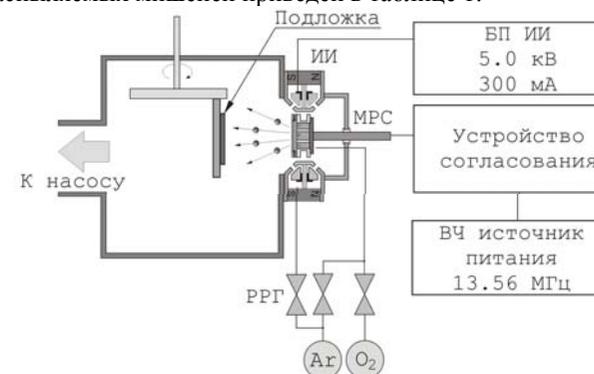


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления: MPC – магнетронная распылительная система, ИИ – ионный источник, РРГ – автоматический регулятор расхода газа

Таблица 1 – Содержание оксидов в исходных мишенях SBTN

Мишень	Формула	Содержание оксидов в мишени, вес. %			
		SrO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SBTN0	$\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.05}\text{Ta}_2\text{O}_9$	9.08	48.52	42.4	-
SBTN10	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$	7.74	53.02	36.74	2.5
SBTN30	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_9$	6.96	55.8	29.42	7.82
SBTN45	$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9.8}$	9.36	59.45	20.86	10.33

В качестве подложек использовались структуры Pt(140нм)/TiO<sub>2</sub>(50 нм)/ БФСС/SiO<sub>2</sub>/Si (БФСС – борофосфосиликатное стекло). Подложки устанавливались на расстоянии 82 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $8 \times 10^{-4}$  Па. Предварительно производилась очистка подложек ионным пучком. После очистки подложек производилось нанесение слоев. Распыление сегнетоэлектрических мишеней осуществлялось в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Расход рабочих газов во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{\text{Ar}} = 35$  мл/мин,  $Q_{\text{O}_2} = 25$  мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.8 Па. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и составляла 65 Вт. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 120 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла порядка 300 нм. Для формирования сегнетоэлектрической фазы нанесенные пленки подвергались последующему отжигу в уста-

новке ИК нагрева “Изоприн”. Температура отжига изменялась от 660 до 800 °С. Время отжига составляло 10 мин.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Для измерения электрофизических характеристик пленок SBTN создавались конденсаторные структуры. Для этого на отожженную пленку SBTN методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь получены с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частоте  $10^6$  Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры. Для измерения коэрцитивной силы, максимальной и остаточной поляризации сегнетоэлектрических использовался метод Сойера – Тауэра. Кривые гистерезиса регистрировались с помощью цифрового осциллографа С8-46 при напряженности поля 250 кВ/см на частоте 50 Гц.

Получены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и остаточной поляризации от температуры кристаллизационного отжига для пленок SBTN при различной степени легирования ниобием. Анализ диэлектрических характеристик нанесенных пленок SBTN показал, что в общем случае при увеличении температуры отжига в диапазоне 660 – 800 °С отмечалось увеличение диэлектрической проницаемости и незначительное увеличение тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2). При отсутствии ниобия (SBTN0) формирование сегнетоэлектрической фазы в пленках наблюдалось при температурах отжига более 740 °С. При более низких температурах диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) пленок SBT составляла 40 – 45 единиц. При температурах отжига более 740 °С диэлектрическая проницаемость пленок увеличивалась и достигала 125 единиц при температуре отжига 800 °С. При легировании ниобием пленок SBT (SBTN10) наблюдалось уменьшение температуры формирования сегнетоэлектрической фазы и увеличение диэлектрической проницаемости при низких температурах. Так при температуре 680 °С были получены пленки с  $\epsilon = 98$ . При увеличении степени легирования до 30 % (SBTN30) диэлектрическая проницаемость увеличивалась и достигала  $\epsilon = 120 - 170$ . Причем такие значения  $\epsilon$  наблюдались при температуре отжига 660 °С. При дальнейшем увеличении содержания ниобия (SBTN45) диэлектрическая проницаемость при низких температурах снижалась до 100 единиц. Однако при температуре отжига 800 °С были получены пленки с  $\epsilon = 180$ . Тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  для всех пленок был в пределах от 0.04 до 0.07. Увеличение  $tg\delta$  наблюдалось при увеличении температуры отжига. Остаточная поляризация пленок SBTN также имела сильную зависимость от степени легирования ниобием и температуры отжига рис. 3. Для пленок SBT (SBTN0) поляризация наблюдалась при температурах отжига более 740 °С. Для образцов отожженных при температу-

ре 800 °С при напряженности поля 250 кВ/см значения максимальной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно  $2P_{max} = 9.98$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2P_r = 3.02$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2E_c = 140$  кВ/см.

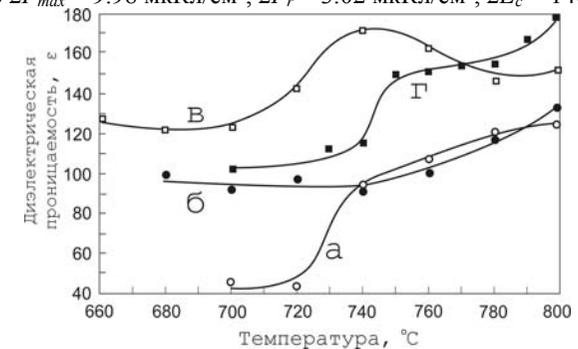


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок SBTN от температуры отжига при различной степени легирования ниобием: а – SBTN0, б – SBTN10, в – SBTN30, г – SBTN45 (время отжига 10 мин)

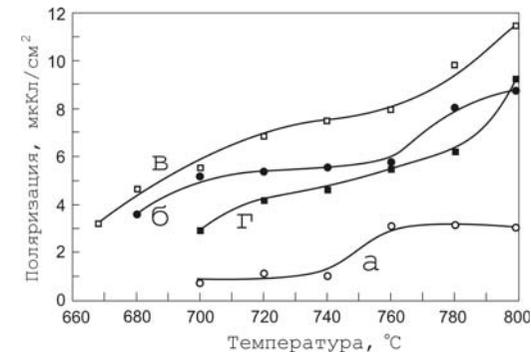


Рис. 3. Зависимость остаточной поляризации  $2P_r$  пленок SBTN от температуры отжига при различной степени легирования ниобием: а – SBTN0, б – SBTN10, в – SBTN30, г – SBTN45 (время отжига 10 мин)

При легировании ниобием поляризация пленок отмечалась при температурах отжига менее 700 °С (рис. 3 кривые б, в, г). С увеличением температуры отжига площадь гистерезиса увеличивалась как за счет увеличения остаточной поляризации, так и коэрцитивной силы. Максимальные значения остаточной поляризации были получены при концентрации ниобия 30 % (образец SBTN30). Для образцов отожженных при температуре 800 °С при напряженности поля 250 кВ/см значения максимальной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно  $2P_{max} = 21.3$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2P_r = 11.4$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2E_c = 143$  кВ/см.

Анализ зависимостей диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации от содержания ниобия в пленках SBTN показывает, что оптимальная концентрация ниобия составляет порядка 30 %. При данной концентрации пленки имеют максимальную диэлектрическую проницаемость и поляризацию. Кроме того легирование ниобием позволяет понизить температуру отжига как минимум до 700 °С.

#### Литература

1. Fujisaki Y. Current status of nonvolatile semiconductor memory technology // Jpn. J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 49. – p. 100001 – 100014.
2. Shrivastava V., Jha A.K., Mendiratta R.G., Structural distortion and phase transition studies of Aurivillius type  $Sr_{1-x}Pb_xBi_2Nb_2O_9$  ferroelectric ceramics // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 133. – p. 125–129.
3. Kweon S.Y., Choi S.K., Yang W.S., Yeom S.J., Roh J.S. Thermal Stability and Electrical Properties of  $SrBi_2Ta_{2-x}Nb_xO_9/IrO_x$  capacitors with Pt top electrode // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40. – p. 5275–5280.
4. Голосов Д.А., Завадский С.М., Колос В.В., Турцевич А.С., Окоджи Д.Э. Влияние температуры отжига на сегнетоэлектрические свойства пленок легированного ниобием танталата стронция-висмута // Микроэлектроника. – 2015. – Т. 44, № 6. – С. 1–8.
5. Голосов Д.А., Завадский С.М., Колос В.В., Турцевич А.С. Сегнетоэлектрические свойства пленок легированного ниобием танталата стронция-висмута // ФТТ. – 2016. – Том 58, № 1. – С. 51-55.

#### POLARIZATION OF STRONTIUM BISMUTH TANTALATE FILMS BY NIOBIUM DOPING

Golosov D.A.<sup>1</sup>, Zavadski S.M.<sup>1</sup>, Melnikov S.N.<sup>1</sup>, Kolos V.V.<sup>2</sup>, Okojie J.<sup>1</sup>, Tonkonogov B.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>JSC "INTEGRAL", Minsk, Belarus

<sup>3</sup>International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk

*The article presents the results of investigation of the influence of niobium doping on the dielectric and polarization properties of strontium bismuth tantalate films. It is determined that the optimal concentration of niobium in films is about 30%. At this concentration films have a maximum dielectric constant and remanent polarization.*

УДК 536.45

#### ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Каллаев С.Н.<sup>1,2</sup>, Омаров З.М.<sup>1</sup>, Палчаев Д.К.<sup>2</sup>, Мурлиева Ж.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

[kallaev-s@rambler.ru](mailto:kallaev-s@rambler.ru)

*Исследована теплоемкость нанокристаллического мультиферроика  $BiFeO_3$  в широком интервале температур 150–800 К. Обнаружено, что теплоемкость нанокристаллического феррита висмута в области температур 350–570 К заметно больше, чем у микрокристаллического образца. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений. В области температур  $T \approx 720\text{--}750$  К обнаружена характерная для фазового перехода аномалия теплоемкости, проявление которой зависит от размеров кристаллитов.*

В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости нанокристаллического мультиферроика  $BiFeO_3$  в широком интервале температур 150–800 К.

Синтез нанокристаллического порошка феррита висмута проводился методом химической технологии – сжиганием нитрат-органических прекурсоров. Этот метод позволяет в один этап получить почти 100%-ную нанокристаллическую фазу соединения  $BiFeO_3$ .

Дифракционный анализ и оценка дисперсности порошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. В работе [1] было показано, что пики на дифрактограмме хорошо совпадают со значениями пиков для  $BiFeO_3$  из стандартной базы данных PAN-ICSD. Исследование морфологии проводилось на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450.

Нанокристаллические образцы  $BiFeO_3$  изготавливались из нанопорошка путем холодного прессования под давлением  $\sim 1$  ГПа без термообработки (наличие аморфной фазы обеспечивало достаточную прочность брикета) и последующей его прокалики при 1000 К в течение одного часа в атмосфере воздуха.

Микрокристаллические образцы  $BiFeO_3$  были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза при температуре спекания  $\sim 1120$  К [2].

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup> фирмы NETZSCH. Образцы для измерения теплоемкости были изготовлены в виде пластин диаметром 4 мм и толщиной  $\sim 1$  мм. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3 %.