

УДК 621.3.049.77: 621.793

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Д.Э. Окоджи<sup>1</sup>, Д.А. Голосов<sup>1</sup>, С.Н. Мельников<sup>1</sup>,  
С.М. Завадский<sup>1</sup>, В.В. Колос<sup>2</sup>, Е.А. Поплевка<sup>1</sup>, Ю.А. Жукович<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ОАО «Интеграл», Минск

## FERROELECTRIC PROPERTIES OF STRONTIUM-BISMUTH TANTALATE THIN FILM DEPOSITED BY RF MAGNETRON SPUTTERING METHOD

J.E. Okojie<sup>1</sup>, D.A. Golosov<sup>1</sup>, S.N. Melnikov<sup>1</sup>,  
S.M. Zavadski<sup>1</sup>, V.V. Kolos<sup>2</sup>, E.A. Poplevka<sup>1</sup>, Yu.A. Zhukovich<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>JSC "Integral", Minsk

Исследованы характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок танталата стронция-висмута (SBT), нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления на Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si подложки. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, остаточной поляризации и коэрцитивной силы пленок SBT от режимов последующего отжига. При температуре отжига 800° С получены пленки с остаточной поляризацией  $2P_r = 3,02$  мкКл/см<sup>2</sup>, коэрцитивной силой  $2E_c = 140$  кВ/см. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1,0 МГц составляли соответственно  $\epsilon = 125$  и  $\text{tg}\delta = 0,067$ . Температура Кюри пленок достигала 310–315° С.

**Ключевые слова:** энергонезависимая память, FeRAM, сегнетоэлектрики, танталат стронция-висмута, SBT, ВЧ магнетронное распыление.

Characteristics of ferroelectric thin films of strontium-bismuth tantalate (SBT), which were deposited by means of HF magnetron sputtering on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates, are investigated. The dependences of permittivity, residual polarization, and coercitivity of SBT films on the modes of subsequent annealing are established. Films with the residual polarization of  $2P_r = 3.02$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and coercitivity of  $2E_c = 140$  kV/cm are obtained at the annealing temperature of 800° C. The dielectric constant and loss tangent at the frequency of 1.0 MHz were accordingly equal to  $\epsilon = 125$  and  $\text{tg}\delta = 0.067$ . The Curie temperature of the films reached 310–315° C.

**Keywords:** non-volatile memory, FeRAM, ferroelectric, strontium-bismuth tantalate, SBT, HF magnetron sputtering.

### Введение

Сегнетоэлектрическая энергонезависимая память с произвольным доступом (*Ferroelectric Random Access non-volatile Memory* или *FeRAM*) является одной из наиболее перспективных типов репрограммируемой памяти [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. Однако до сих пор существует ряд проблем, которые сдерживают крупномасштабное производство FeRAM. Ключевым этапом технологии FeRAM является формирование сегнетоэлектрических конденсаторных структур. Первоначально в качестве сегнетоэлектрического материала FeRAM рассматривался цирконата-титаната свинца (PZT), который обладает высокими значениями остаточной поляризации ( $2P_r = 20\text{--}40$  мкКл/см<sup>2</sup>) и относительно низкой температурой формирования сегнетоэлектрической фазы (550–650° С). Однако дальнейшие исследования показали, что пленки PZT

значительно снижают количество накапливаемого заряда после  $10^6\text{--}10^8$  циклов переполяризации [2]. Поэтому в дальнейшем исследования сосредоточились на альтернативных сегнетоэлектрических материалах на основе висмут слоистых перовскитов, например, танталат стронция-висмута (SBT), который имеет хорошую устойчивость к эффекту усталости (до  $10^{12}$  циклов переполяризации) и низкие токи утечки [3]–[4].

Таким образом, целью работы являлось исследование диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленок танталат стронция-висмута, нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления, с целью определения возможности их использования в FeRAM высокой плотности.

### 1 Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления приведена на рисунке 1.1. Установка выполнена на базе вакуумного поста Leybold-Heraeus A550 VZK. Камера вакуумной установки была оборудована

внешним фланцевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ), который использовался для предварительной очистки подложек. Для распыления сегнетоэлектрических мишеней использовалась ВЧ магнетронная распылительная система RIF.039 с мишенью  $\varnothing$  39 мм (МРС). Для питания магнетрона использовался ВЧ источник питания (частота 13,56 МГц) с максимальной выходной мощностью 1300 Вт. В качестве мишени использовались диски из сегнетоэлектрической керамики  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$   $\varnothing$  39 мм и толщиной 4 мм. В качестве подложек использовались структуры Pt (150 нм)/TiO<sub>2</sub> (50 нм)/БФСС/SiO<sub>2</sub> (500 нм)/Si. До нанесения слоя сегнетоэлектрика структура нижнего Pt электрода подвергалась предварительному отжигу при температуре 800 °С в атмосфере O<sub>2</sub>. Время отжига 30 мин.

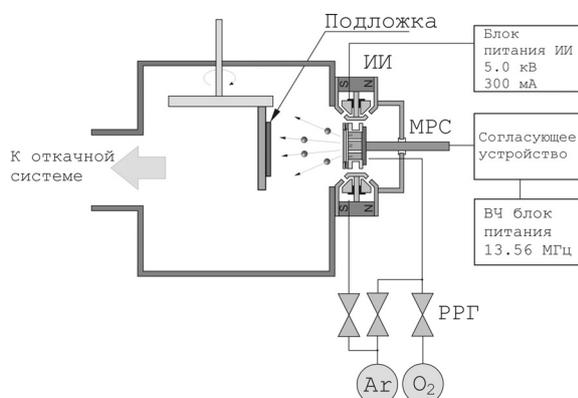


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления

В ходе экспериментов 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. Для этого рабочий газ Ar подавался ионным источником до рабочего давления 0,02 Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

После очистки подложек производилось нанесение слоев. Распыление сегнетоэлектрической мишени осуществлялось в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Расход рабочих газов во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{Ar} = 35$  мл/мин,  $Q_{O_2} = 25$  мл/мин. При этом давление в камере составляло 0,2 Па. Расход рабочих газов контролировался с помощью автоматических регуляторов расхода газа РРГ-1 (РРГ). В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и составляла 80 Вт. Уровень отраженной мощности не превышал 3 Вт. Время

нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 120 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла порядка 500 нм.

Для формирования сегнетоэлектрической структуры нанесенные пленки подвергались последующему кристаллизационному отжигу в установке ИК нагрева «Изоприн». Температура отжига  $T_{an}$  изменялась от 700 до 800 °С. Время отжига составляло 10 мин.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Структура и фазовый состав пленок SBT определялись методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре Ultima IV в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенограммы снимались при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ . СЭМ изображения получены с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного растрового электронного микроскопа Hitachi S-4800.

Для измерения электрофизических характеристик сегнетоэлектрических тонких пленок создавались конденсаторные структуры. Для этого на отожженную сегнетоэлектрическую пленку методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь конденсаторов составляла 0,096 мм<sup>2</sup>. Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь и вольт-фарадные характеристики получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах  $25\text{--}10^6$  Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры по формуле

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S},$$

где  $C$  – емкость конденсатора,  $d$  – толщина слоя сегнетоэлектрика,  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $S$  – площадь конденсатора.

Для измерения гистерезиса использовался метод Сойера – Тауэра. Кривые гистерезиса регистрировались с помощью цифрового осциллографа С8-46. Кривые гистерезиса получены при напряженности поля 250 кВ/см на частоте 50 Гц.

## 2 Результаты и обсуждение

Исследованы характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок SBT, нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления на Pt/TiO<sub>2</sub>/БФСС/SiO<sub>2</sub>/Si подложки (БФСС – борфосфоросиликатное стекло). Установлено, что непосредственно после нанесения пленки имели аморфную структуру с гладкой поверхностью (рисунок 2.1, а). Анализ нанесенных пленок методом рентгеновской дифракции также подтвердил аморфную структуру пленок (рисунок 2.2). На спектре присутствовали интенсивные пики платины (111)  $2\theta = 39,80^\circ$ , (200)  $2\theta = 46,29^\circ$ , (311)  $2\theta = 81,35^\circ$ , (222)  $2\theta = 85,81^\circ$  и кремния (200)  $2\theta = 32,96^\circ$ , (400)  $2\theta = 69,13^\circ$ .

При кристаллизационном отжиге первоначально формировалась фаза пирохлора. При увеличении температуры фаза пирохлора преобразовывалась в промежуточную фазу флюорита. Формирование фазы Ауривиллиуса наблюдалось только при температуре отжига более  $760^{\circ}\text{C}$ . При формировании сегнетоэлектрической фазы структура пленок SBT становилась зернистой в виде квазисферических кристаллитов размером  $200\text{--}300\text{ нм}$  (рисунок 2.1, б). При увеличении температуры отжига размеры зерен увеличивались, что приводило к формированию на поверхности пленки пор размером до  $50\text{--}70\text{ нм}$ .

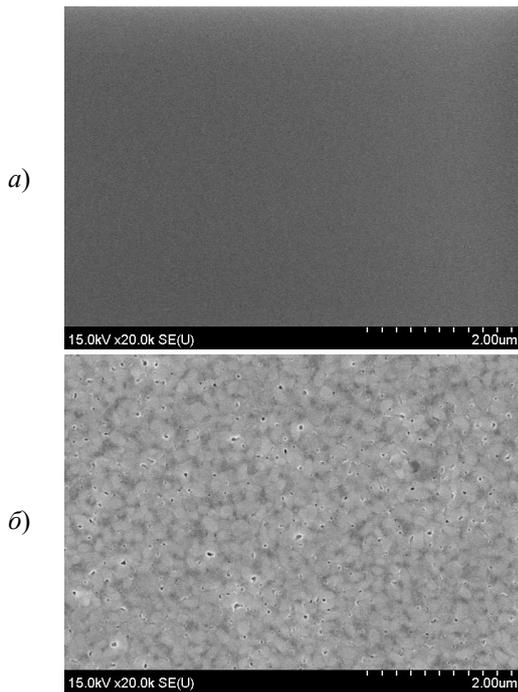


Рисунок 2.1 – СЭМ изображение поверхности пленки SBT непосредственно после нанесения (а), и после отжига при температуре  $780^{\circ}\text{C}$  (б)

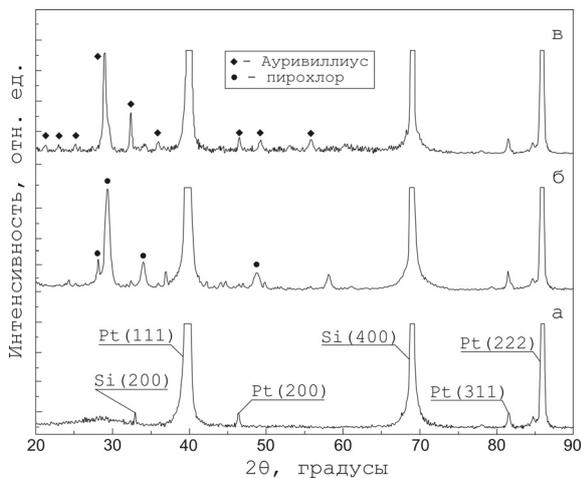


Рисунок 2.2 – Дифрактограммы пленок SBT непосредственно после нанесения (а) и после отжига при различной температуре: б –  $740^{\circ}\text{C}$ , в –  $800^{\circ}\text{C}$

Нанесение верхнего электрода производилось после кристаллизационного отжига пленок SBT. На рисунке 2.3 представлено поперечное сечение сформированного сегнетоэлектрического конденсатора. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, поляризации и коэрцитивной силы пленок SBT от режимов кристаллизационного отжига. Непосредственно после нанесения пленки SBT являлись линейными диэлектриками. Среднее значение диэлектрической проницаемости пленок на частоте  $1,0\text{ МГц}$  составляло  $\epsilon = 22$  при тангенсе угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\phi$  порядка  $0,04$  (рисунок 2.4). При уменьшении частоты отмечалось увеличение  $\epsilon$  и снижение  $\text{tg}\phi$ .

Для пленок SBT, отожженных при температурах  $600\text{--}740^{\circ}\text{C}$ , и имеющих структуру пирохлора, были характерны высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь на низких частотах, до  $0,8$ . При более высоких температурах и формировании структуры Ауривиллиуса диэлектрическая проницаемость резко увеличивалась до  $90\text{--}100$  единиц и далее росла с увеличением температуры (рисунок 2.5). Для образцов отожженных при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  диэлектрическая проницаемость пленок достигала  $124$  единиц. При этом тангенс угла диэлектрических потерь составлял порядка  $0,067$ . При повышении температуры более  $820\text{--}840^{\circ}\text{C}$  происходила деградация нижнего электрода, при которой на пленке Pt появлялись разрывы и формирующиеся на поверхности Pt пленки шипы закорачивали конденсаторы.

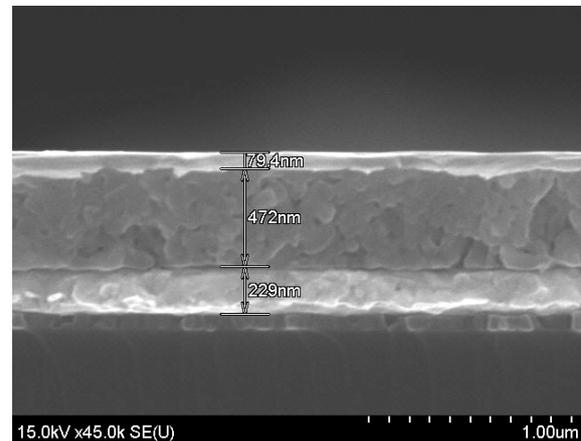


Рисунок 2.3 – СЭМ изображение поперечного сечения структуры Ni/SBT/Pt после отжига пленки SBT при температуре  $780^{\circ}\text{C}$

Формирования гистерезиса поляризации также наблюдалось при температурах отжига более  $740^{\circ}\text{C}$ . При увеличении температуры площадь гистерезиса увеличивалась как за счет увеличения остаточной поляризации, так и коэрцитивного поля (рисунок 2.6). На рисунке 2.7 представлены зависимости остаточной и максимальной

поляризации от температуры отжига. При температуре отжига 800°С и 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.

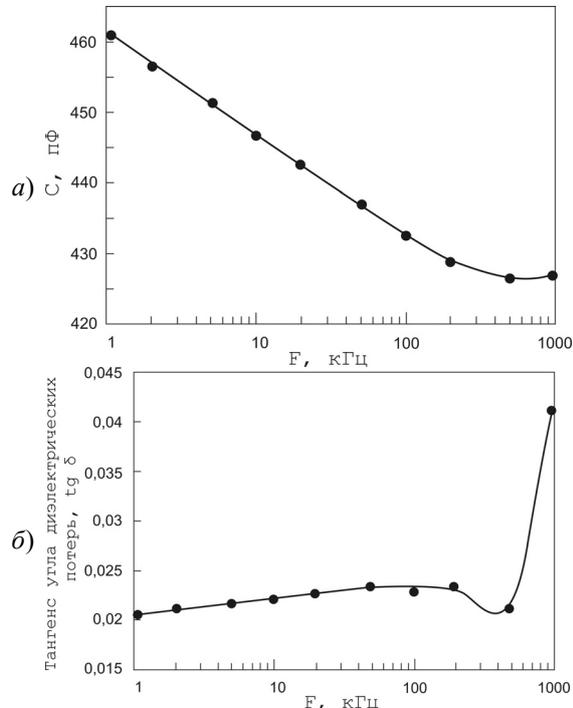


Рисунок 2.4 – Частотные зависимости емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) сформированных конденсаторных структур Ni/SBT/Pt (без отжига SBT)

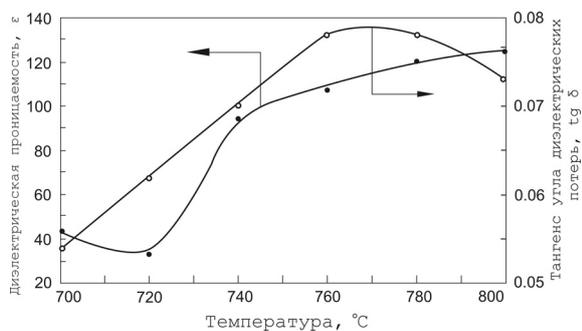


Рисунок 2.5 – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) сформированных конденсаторных структур Ni/SBT/Pt от температуры

Плотность тока утечки  $J_L$  пленок SBT при нулевом смещении для всех температур отжига составляла порядка  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. При напряженности электрического поля 100 кВ/см<sup>2</sup> для пленок SBT со структурой пирохлора плотность токов утечки достигала  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> и резко увеличивалась до  $5 \times 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> при формировании смешанной фазы. При дальнейшем увеличении температуры

отжига и формировании фазы Ауривиллиуса  $J_L$  опять снижалась до  $5 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

Температура Кюри нанесенных пленок определялась по максимуму на зависимости емкости конденсаторной структуры от температуры. Анализ температурных зависимостей емкости показал, что при температурах отжига менее 740°С фазовый переход отсутствовал, что свидетельствовало об отсутствии сегнетоэлектрической фазы в пленках. Фазовый переход появлялся при формировании сегнетоэлектрической фазы. Температура Кюри пленок SBT составляла порядка 310–315°С (рисунок 2.8) и незначительно изменялась в зависимости от температуры отжига образцов. Это примерно на 20–25°С меньше, чем сообщалось для объемных образцов SBT,  $T_K$  которых составляет 338°С [5]. Характеристика имела широкий температурный интервал фазового перехода.

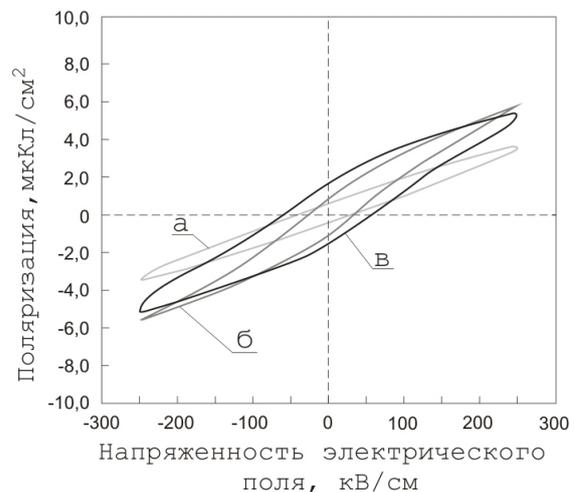


Рисунок 2.6 – Кривые гистерезиса конденсаторных структур Ni/SBT/Pt отожженных при различной температуре: а – 740°С, б – 780°С, в – 800°С

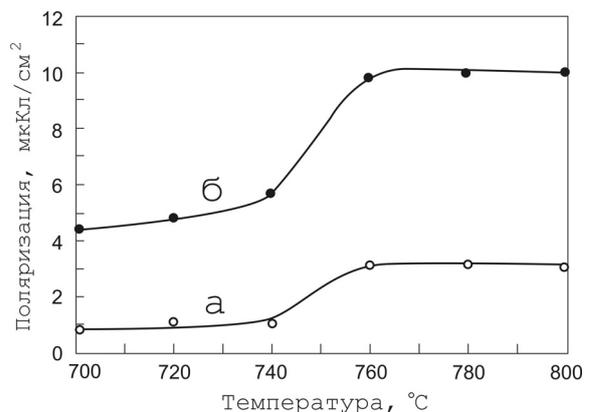


Рисунок 2.7 – Зависимость остаточной  $2P_r$  (а) и максимальной поляризации  $2P_{max}$  (б) пленок SBT от температуры отжига

Исследования усталости показали, что нанесенные пленки практически не были подвержены процессам усталости. Пленки выдерживали до

$10^{10}$  циклов перполяризации, при этом уменьшение остаточной поляризации не превышало 6%.

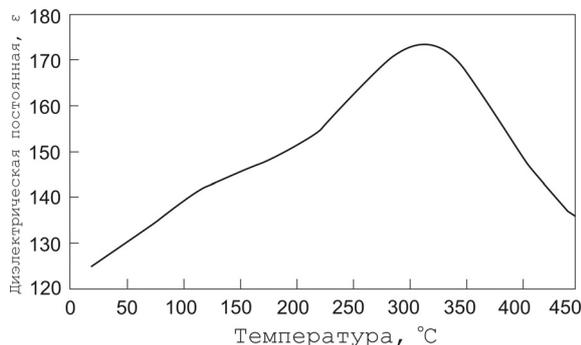


Рисунок 3.1 – Зависимость диэлектрической проницаемости пленок SBT от температуры (температура отжига  $800^{\circ}\text{C}$ )

### Заключение

Исследованы характеристики сегнетоэлектрических тонких пленок танталата стронция-висмута (SBT), нанесенных методом ВЧ магнетронного распыления на  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложки. Анализ пленок методом рентгеновской дифракции показал, что после нанесения пленки имели аморфную структуру. Формирование сегнетоэлектрической фазы наблюдалось только при температуре отжига более  $760^{\circ}\text{C}$ . При температуре отжига  $800^{\circ}\text{C}$  диэлектрическая проницаемость пленок достигала 125 единиц при тангенсе угла диэлектрических потерь порядка 0,067. Остаточная поляризация пленок составила  $3,02\text{ мКл/см}^2$  и коэффциентная сила  $140\text{ кВ/см}$ . Температура Кюри пленок достигала  $310\text{--}315^{\circ}\text{C}$ . Исследования усталости показали, что нанесенные пленки выдерживали до  $10^{10}$  циклов перполяризации, при этом уменьшение остаточной поляризации не превышало 6%.

Полученные сегнетоэлектрические характеристики пленок SBT позволяют использовать данные пленки в конденсаторных модулях FeRAM. Однако для формирования однофазных пленок необходима температура отжига более  $740\text{--}760^{\circ}\text{C}$ , а для получения хороших поляризационных характеристик порядка  $800^{\circ}\text{C}$ . Также недостатком пленок SBT является сравнительно низкое значение остаточной поляризации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fujisaki, Y. Current status of nonvolatile semiconductor memory technology / Y. Fujisaki // Jpn. J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 79. – P. 100001–1.
2. Characteristics of bismuth layered  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin-film capacitors and comparison with  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  / T. Mihara [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 34, № 9B – P. 5233.
3. Shrivastava, V. Structural distortion and phase transition studies of aurivillius type  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics / V. Shrivastava, A.K. Jha, R.G. Mendiratta // Solid State Commun. – 2005. – Vol. 133, Issue 2 – P. 125–129.
4. Thermal Stability and Electrical Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9/\text{IrO}_x$  Capacitors with Pt Top Electrode / S.Y. Kweon [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40, № 9A – P. 5275–5280.
5. Growth and characterization of ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  single crystals via high-temperature self-flux solution method / Amorin H. [et al.] // ФТТ. – 2006. – № 3 – P. 501–507.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-57-00028-Бел\_а, и БРФФИ в рамках научного проекта № T16P-094.

Поступила в редакцию 01.02.18.