

УДК 621.382; 62-4

## ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА СТРОНЦИЯ ВИСМУТА

М.В. РУДЕНКО<sup>1</sup>, Н.В. ГАПОНЕНКО<sup>1</sup>, В.Г. ЛИТВИНОВ<sup>2</sup>, Н.В. МУХИН<sup>3</sup>, Л.С. ХОРОШКО<sup>1</sup>,  
А.В. ЕРМАЧИХИН<sup>2</sup>, А.Г. АЛТЫННИКОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>Рязанский государственный радиотехнический университет,  
ул. Гагарина, 59/1, г. Рязань, 390005, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина),  
ул. Проф. Попова, 5, г. Санкт-Петербург, 197376, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2015

Приведены технология формирования золь-гель методом из уксуснокислых зольей и результаты исследования электрофизических характеристик пленок танталата стронция висмута толщиной 240 нм.

*Ключевые слова:* золь-гель, танталат стронция висмута, сегнетоэлектрики.

### Введение

Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в радиотехнике, гидроакустике, квантовой электронике, интегральной оптике и измерительной технике благодаря наличию спонтанной поляризации, высокой диэлектрической проницаемости, диэлектрической нелинейности, пиро- и пьезоактивности, электрооптическим эффектам. Широко исследуются методы формирования сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа для изготовления тонкопленочных конденсаторных структур.

Основным материалом элементной базы FeRAM (Ferroelectric random-access memory) является сегнетоэлектрическая керамика, в частности, сегнетоэлектрические пленки танталата стронция висмута (ТСВ), изготовленные в виде пленочных структур металл-сегнетоэлектрик-металл-подложка. Основными трудностями при получении пленок ТСВ являются неполное упорядочение сегнетоэлектриков, несоизмеримые фазы в кристаллах, стеклоподобные состояния и сильно размытые фазовые переходы, плохая адгезия к подложке, различия в постоянной решетки сегнетоэлектрика и подложки, высокая температура спекания. В настоящее время ведется активная разработка технологии получения материалов с наилучшими свойствами [1–4], что позволит уменьшить размер ячейки и время чтения-записи, а также увеличить количество циклов чтения-записи и время хранения данных.

Уменьшение размеров функциональных элементов FeRAM приводит к проявлению размерных эффектов, существенному влиянию границ раздела, что обусловлено также концентрацией фаз в материале и соответственно электрофизическими характеристиками каждой из фаз. Данные сегнетоэлектрические гетероструктуры могут содержать неоднородности, обусловленные присутствием микро- и нановключений несегнетоэлектрической фазы, слои объемного заряда. Детальное изучение особенностей поведения неоднородных полярных структур при различных внешних воздействиях является актуальным в связи с востребованностью практического применения указанных структур в качестве приемников электромагнитного излучения (сенсоров, датчиков излучения и

температуры, тепловизоров и т.п.), энергонезависимых элементов памяти. В частности, поглощенное электромагнитное излучение оптического диапазона наряду с пирозлектрическим током индуцирует стационарный и нестационарный фотовольтаические отклики в таких структурах, природа и взаимосвязь которых со спонтанной поляризацией остаются невыясненными. В связи с этим актуальной научной задачей также являются исследования интерфейсов гетероструктуры и границ зерен сегнетоэлектрических функциональных элементов с различным видом неоднородностей.

Использование золь-гель метода обеспечивает возможность точного управления соотношением компонентов получаемого вещества на молекулярном уровне, получения многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов при низкой температуре синтеза. В частности, позволяет изменять размер зерна, фазовый состав, концентрацию легирующих примесей сегнетоэлектрического ксерогеля, что дает возможность получать, например, крупнозернистые пленки (размер зерна – 270 нм) при сравнительно низких температурах (700–800 °С). Размер зерна, количество включенных в пленку фаз и дефектов зависит от технологии синтеза и влияет на электрофизические параметры структур. Существенно, что золь-гель метод формирования пленок не требует дорогостоящего вакуумного оборудования.

### Методика эксперимента

Пленки ТСВ получали золь-гель методом из уксуснокислых золей. Для синтеза золей использовали этаноксид тантала ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) и уксуснокислые соли стронция ( $\text{SrCH}_3\text{COO}$ ) и одноосновного висмута ( $\text{BiOCH}_3\text{COO}$ ). Уксусная кислота выступала как растворитель. Использование ацетона в качестве стабилизатора золя позволяет контролировать скорость гелеобразования путем изменения концентрации стабилизатора и обеспечивает хорошую адгезию к поверхности подложки [5]. Время, в течение которого золь является пригодным для использования, составляет 1 неделю, после чего идет процесс гелеобразования, и в результате образуется желеподобный гель белого цвета. Золи наносили на подложки монокристаллического кремния и структуры кремний/ $\text{TiO}_2$ /Pt методом центрифугирования. Скорость центрифугирования составила 2700 об/мин. Для изготовления нижнего электрода конденсаторной структуры кремний/ $\text{TiO}_2$ /Pt на подложках кремния формировались слои оксида титана и платины с последующей термообработкой в атмосфере кислорода при температуре не ниже 450 °С в течение 30 мин. После нанесения каждого слоя образцы подвергались термообработке при температуре 200 °С в течение 10–20 мин. Затем следовала окончательная высокотемпературная термообработка в течение 40 мин при температуре 800 °С. Для изготовления конденсаторной структуры формировались верхние электроды из никеля квадратной формы со стороной 0,8 мм. Окончательно сформированный ТСВ локально подвергался химическому травлению в растворе на основе соляной кислоты с помощью фотолитографии для формирования контакта к нижнему электроду в целях проведения электрических измерений.

Электрическое сопротивление и емкость измерялись на измерителе RLC Agilent E4980A в частотном диапазоне от 10 кГц до 2 МГц с использованием параллельной схемы замещения Rp-Cp при комнатной температуре, на разных частотах (10 и 20 кГц), при циклическом изменении постоянного напряжения смещения со скоростью 0,01 В/с (достаточно медленно), шаг 0,02 В, усреднение по 5 измерениям.

Диапазон изменения напряжения смещения ограничивался максимальным током через образец 20 мА, при котором возможны измерения на приборе Agilent E4980A.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты анализа конденсаторной структуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Из РЭМ-изображений рис. 1 видно, что полученная пленка является зернистой. Толщина пятислойной пленки ТСВ составляет приблизительно 240 нм.

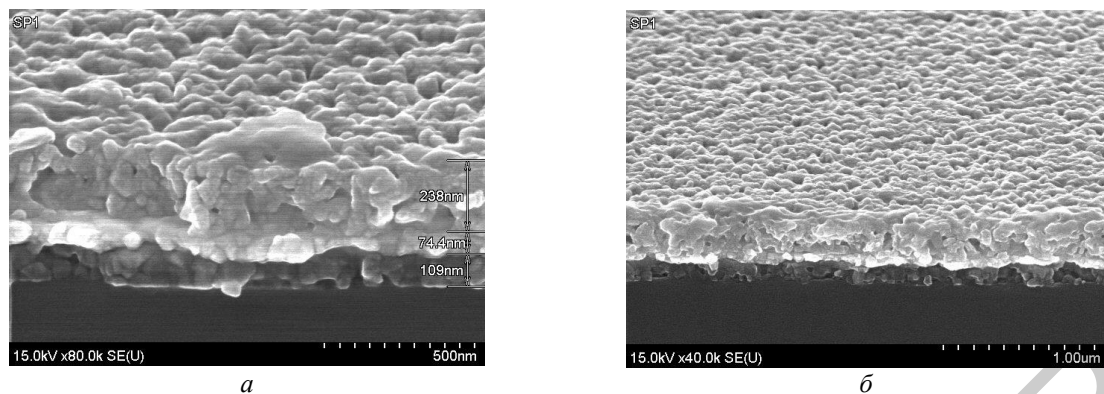


Рис. 1. РЭМ-изображения пятислойной пленки ксерогеля ТСВ, сформированной на подложке Pt/TiO<sub>2</sub>/Si: *a* – поверхность, *б* – скол

На рис. 2 представлены дифрактограммы структуры Pt/TiO<sub>2</sub>/Si, выступающей в качестве подложки для формирования диэлектрического слоя сегнетоэлектрика в конденсаторной структуре, (рис. 2, *a*) и пленки ксерогеля (Sr<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>)Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> на подложке Pt/TiO<sub>2</sub>/Si (рис. 2, *б*). На дифрактограмме рис. 2, *a* присутствуют пики, характерные для материалов данной подложки – платины Pt, монокристаллического кремния и оксида титана TiO<sub>x</sub>.

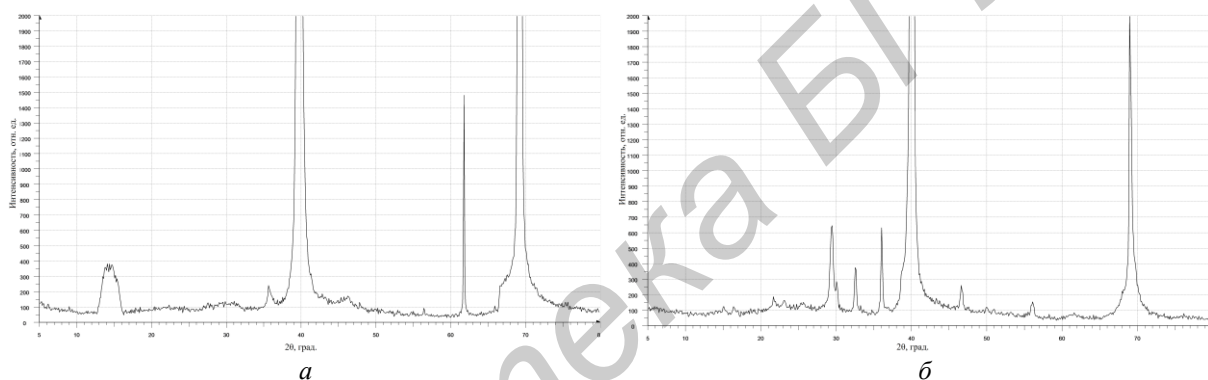


Рис. 2. Дифрактограммы подложки Pt/TiO<sub>2</sub>/Si (*a*) и пленки ксерогеля (Sr<sub>(1-x)</sub>Bi<sub>x</sub>)Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> после нанесения 5 слоев, сформированной на подложке Pt/TiO<sub>2</sub>/Si (*б*)

На дифрактограмме рис. 2, *б* присутствуют пики, характерные для данной подложки, аналогичные рис. 2, *a* и пики, соответствующие фазовому составу (Sr<sub>0,82</sub>Bi<sub>0,12</sub>)Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости емкости и сопротивления конденсаторной структуры на основе ТСВ от напряжения при частотах 10 и 20 кГц соответственно. Измеритель RLC Agilent E4980A позволяет проводить измерения активного и реактивного сопротивления образца при разном постоянном напряжении смещения на образце и при этом измерять постоянную составляющую тока через образец (через активное сопротивление *Rp*).

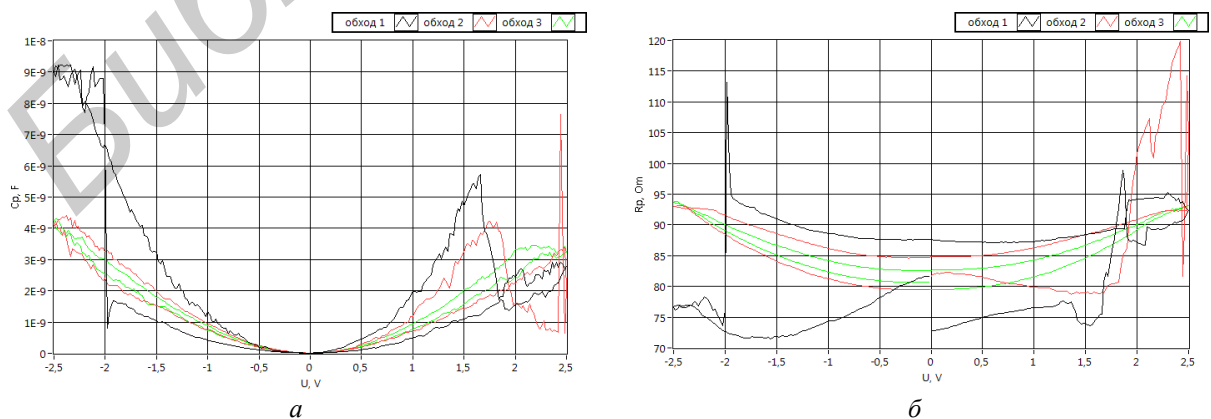


Рис. 3. Зависимости емкости конденсаторной структуры от напряжения (*a*) и сопротивления в конденсаторной структуре от напряжения (*б*) при частоте 10 кГц

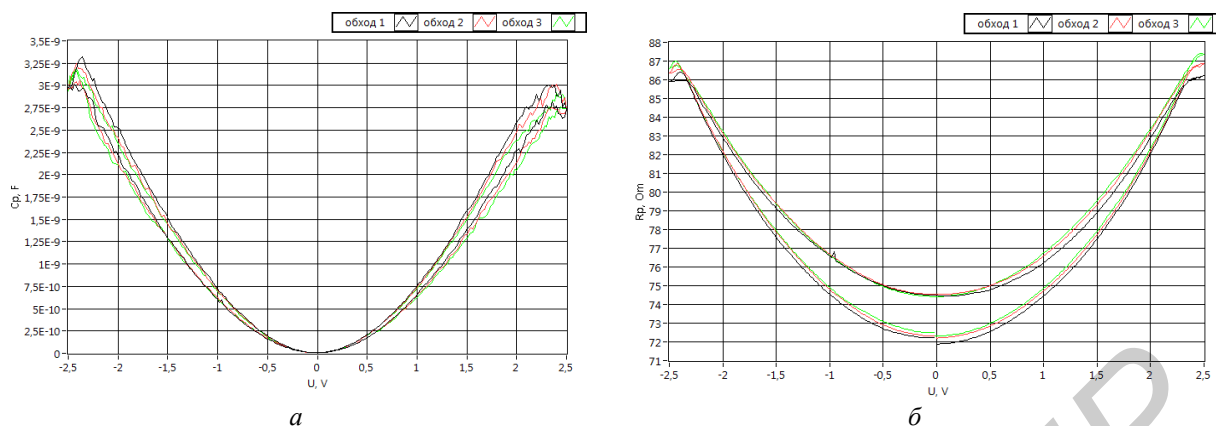


Рис. 4. Зависимости емкости конденсаторной структуры от напряжения (*а*) и сопротивления в конденсаторной структуре от напряжения (*б*) при частоте 20 кГц

На рис. 3, *б* и 4, *б* изображены зависимости сопротивления от напряжения при комнатной температуре и частотах 10 кГц и 20 кГц. Что характерно, на низких частотах ниже 20 кГц тестового сигнала наблюдается изменение площади петли кривых при циклическом изменении постоянного напряжения смещения.

После третьего обхода изменение вида *C-V* характеристики заканчивалось. Поэтому на графиках представлены по три кривых разного цвета с указанием номера обхода. Возможно это отражение неких инерционных процессов, происходящих в пленке.

### Заключение

Разработана методика создания конденсаторной структуры на основе танталата стронция висмута. Температура 800 °С является достаточной для формирования фазы ТСВ. Обнаружено, что конденсаторная структура на частотах ниже 20 кГц тестового сигнала демонстрирует изменение площади петли кривых вольт-фарадной характеристики и зависимости сопротивления в конденсаторной структуре от напряжения при циклическом изменении постоянного напряжения смещения.

## SOL-GEL FORMATION AND PROPERTIES OF STRONTIUM BISMUTH TANTALATE THIN FILMS

M.V. RUDENKO, N.V. GAPONENKO, V.G. LITVINOV, N.V. MUKHIN, L.S. KHOROSHKO,  
A.V. ERMACHIKHIN, A.G. ALTYNNIKOV

### Abstract

The formation technology by sol-gel based on acetic acid sols and the electrophysical characteristics examination results of the strontium tantalate thin films of 240 nm thick are represented.

### Список литературы

1. Kim K.-T., Kim C.-I., Kim J.-G. et al. // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 8082–8086.
2. Yu C.C., Kao M.C., Chen H.Z. et al. // J Supercond Nov Magn. 2010. 23. P. 929–932.
3. Wolf S. A., Lu J., Mircea R. et al. // Proceedings of the IEEE. 2010. Vol. 98, № 12. P. 2155–2168.
4. Tang M., Xu X., Ye Zh. et al. // IEEE Transactions On Electron Devices. 2011. Vol. 58, № 2. P. 370–375.
5. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск, 2003.