

УДК 661.862

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SBTN-ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Сидский<sup>1</sup>, А.В. Семченко<sup>1</sup>, В.В. Колос<sup>2</sup>,  
А.Н. Петлицкий<sup>2</sup>, В.А. Солодуха<sup>2</sup>, Н.С. Ковальчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины  
<sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск

## EFFECT OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF SBTN-FILMS SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

V.V. Sidsky<sup>1</sup>, A.V. Semchenko<sup>1</sup>, V.V. Kolos<sup>2</sup>,  
A.N. Pyatlitski<sup>2</sup>, V.A. Solodukha<sup>2</sup>, N.S. Kovalchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>F. Scorina Gomel State University  
<sup>2</sup>JSC "INTEGRAL" Minsk

Представлены исследования восстановительного и кристаллизационного отжига на сегнетоэлектрические свойства SBTN-пленок при массовой концентрации ниобия 10–50 масс. %, полученных золь-гель методом. Проведено исследование влияния восстановительного отжига на содержание кислорода в сегнетоэлектрической плёнке SBTN с учетом массовой концентрации ниобия.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, энергонезависимая память, золь-гель метод, структура перовскита, кристаллизационный и восстановительный отжиг, конденсаторный слой, дефекты, остаточная поляризация, SBTN-пленка.

The study of restorative and crystallization annealing on ferroelectric properties of SBTN-films with concentration of niobium 10–50 wt. % synthesized by the sol-gel method is presents. Effect of recovery annealing on the oxygen content in the SBTN ferroelectric film connected with the mass concentration of niobium is described.

**Keywords:** ferroelectric, non-volatile memory, sol-gel method, perovskite structure, crystallization and recovery annealing, capacitor layer, defects, residual polarization, SBTN-film.

### Введение

При создании сегнетоэлектрических конденсаторов возникает проблема физико-химического и механического взаимодействия сегнетоэлектрической пленки с окружающими материалами, что приводит к ухудшению характеристик сегнетоэлектрического элемента, утечкам тока и деградации транзисторных структур [1]. Особое значение эта проблема приобретает для микро- и наноразмерных структур. Характер взаимодействия при этом зависит не только от внешних параметров, но и от наноструктурных свойств сегнетоэлектрика.

Важным параметром при создании сегнетоэлектрических конденсаторов является температура формирования сегнетоэлектрической фазы. Стехиометрическому составу SBT соответствует формула  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [1]. Нестехиометрический состав SBT может сформироваться в процессе нанесения или в случае преднамеренного изменения концентраций исходных материалов. Отклонения в стехиометрическом составе, связанные с процессом получения, наблюдаются от высокой летучести оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или из-за взаимодействия висмута с Pt электродом [2].

Известно, что, частично заменяя Ta на Nb, в системах типа танталат-ниобат висмута-стронция  $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{2,5}\text{Ta}_{1,2}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_9$  (SBTN), можно уменьшить температуру отжига до  $600^\circ\text{C}$ , улучшить сегнетоэлектрические свойства и достигнуть более высокой остаточной поляризации ( $P_{\text{ост}}$ ) по сравнению с SBT [3], [4].

В работе представлены результаты изменение концентрации вакансий по кислороду посредством измерения концентраций элементов, входящих в состав SBTN-пленки.

### 1 Методы исследования

Исследования элементного состава полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия), снабженном специальной приставкой AN 10000 фирмы Princeton Gamma-Tech, Inc. Исследование сегнетоэлектрических свойств плёнок танталата (танталата-ниобата) висмута-стронция проводили осциллографическим методом по методике, описанной в [5] в зависимости от напряженности внешнего электрического поля.

## 2 Результаты и обсуждение

Рассмотрим петли гистерезиса при кристаллизационном отжиге без восстановительного отжига в атмосфере кислорода при 400°С (рисунок 2.1, а) и с восстановительным отжигом в атмосфере кислорода при 400°С (рисунок 2.1 б, в, г).

На рисунке 2.1 представлены типичные петли гистерезиса пленок SBTN (10 масс.% Nb), на Pt-электроре без восстановительного отжига и с восстановительным отжигом при указанных температурах.

Вид петель исследуемых пленок на основе SBTN приближался к сегнетоэлектрическому после низкотемпературного отжига в атмосфере кислорода при температуре 400°С, превышающей температуру Кюри SBT (305°С) [6], что может свидетельствовать об обеднении кислородом после формирования верхнего электрода и восстановлении содержания кислорода после отжига.

Рассмотрим смещение вольт-зарядных петель, а также влияние температуры и времени кристаллизационного отжига на вольт-зарядные и вольт-амперные характеристики пленок SBTN.

Характерной особенностью для петель на рисунке 2.1 является наличие горизонтального (по оси напряжения) и вертикального (по оси заряда) сдвига.

Горизонтальный сдвиг обычно связан с наличием внутреннего поля смещения, вызванного системой полярных дефектов [6], и вызывающего преимущественную ориентацию поляризации [7]. Дефекты кристаллов в значительной мере влияют на поле и время переключения процесса поляризации. Это объясняется закреплением доменных стенок на дефектах (пиннингом). Согласно теории доменных границ, толщина доменных стенок определяется корреляционным радиусом. При температуре отжига 750°С в течение 60 мин (рисунок 2.1, в) узкие доменные стенки эффективно взаимодействуют с дефектами, что приводит к сдвигу по горизонтальной оси (1 мВ), возрастанию остаточной поляризации до 6 мкКл/см<sup>2</sup>. При исследовании смещения вольт-зарядных петель, можно предположить, что сегнетоэлектрические свойства связаны с размером кристаллитов в SBTN пленках. Авторами [7] установлено, что кристаллиты, имеющие размеры близкие к однодоменным (до 8 нм), стабильны под действием внешнего поля, что приводит к ухудшению сегнетоэлектрических свойств в SBTN-пленке. С увеличением температуры отжига кристалличность пленки SBTN увеличивается, как результат – сегнетоэлектрические параметры возрастают.

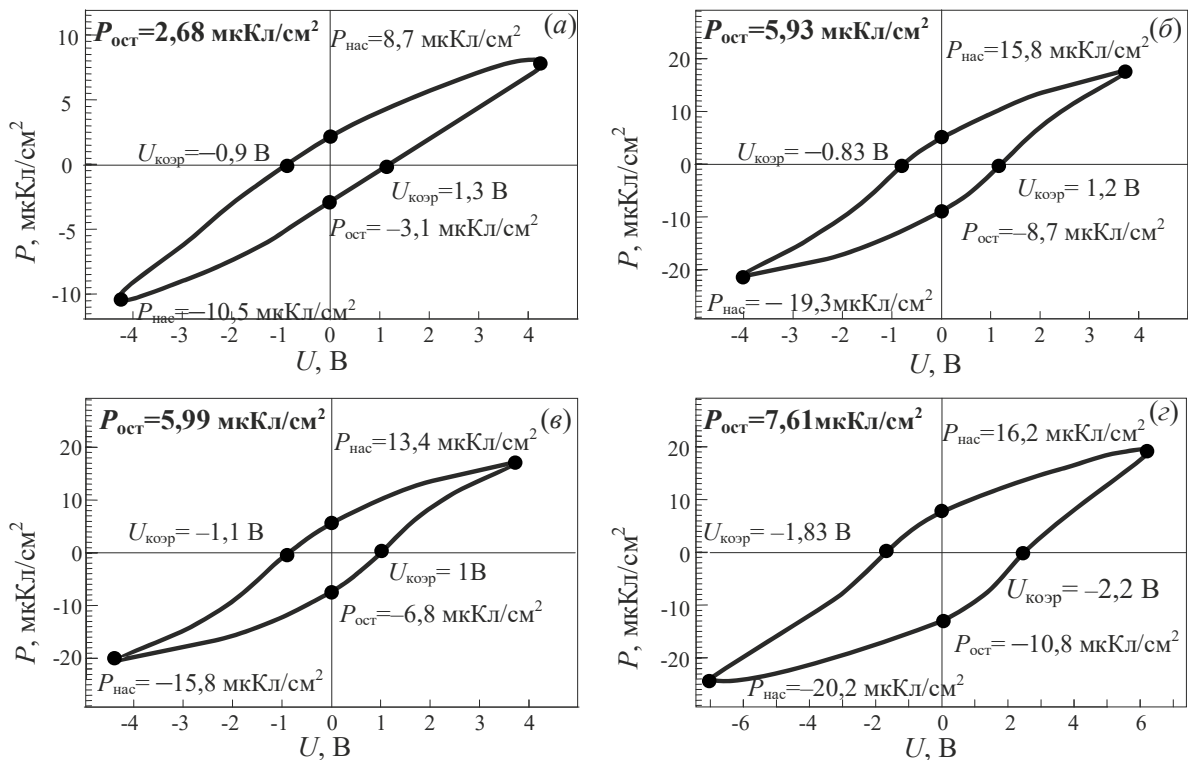


Рисунок 2.1 – Типичные петли гистерезиса с пленкой SBTN (Nb 10 масс. %), сформированной отжигом Pt-электрода и кристаллизационным отжигом при указанных температурах

(а) 750°С после формирования верхнего электрода Pt без восстановительного отжига (400°С);

(б, в, г) – с восстановительным отжигом 400°С

(б) 750°С, 30 мин; (в) 750°С, 60 мин; (г) 780°С, 30 мин

Эксперимент показывает, что величина поля, при которой начинается процесс переключения, перемещение по объему кристалла доменных границ, а также время переключения в значительной мере определяются реальной дефектной структурой кристалла. Это связано с тем, что происходит закрепление доменных стенок на дефектах (так называемый пиннинг). Чем меньше размер кристаллита (до 20 нм), тем больше пиннинг, что приводит к сдвигу по горизонтальной оси (рисунок 2.1 *a, б, в, г*). При кратковременном кристаллизационном отжиге при 780° С в течение 30 мин SBTN-плёнки не обладали током утечки и имели максимальное значение остаточной поляризации около 8 мкКл/см<sup>2</sup>. Таким образом, в процессе отжига необходимо обеспечить сокращение времени отжига и использование, по возможности, быстрых термических обработок для формирования сегнетоэлектрических структур. Более подробно процесс будет описан ниже.

Величина вертикального сдвига отрицательна и минимальна для исходных структур ( $\approx -0,5$  мкКл/см<sup>2</sup> при  $U=0$  и  $\approx -0,9$  мкКл/см<sup>2</sup> при максимальном напряжении) (рисунок 2.1, *a*) и зависит от условий отжига. Она составляет  $\approx -2,1$  мкКл/см<sup>2</sup> и  $-1,5$  мкКл/см<sup>2</sup> для  $t_{\text{ко}} = 750^\circ \text{C}$ ,  $t_{\text{ко}} = 30$  мин (рисунок 2.1, *б*) и уменьшается до  $\approx -1,5$  мкКл/см<sup>2</sup> и время кислородного отжига 1,3 мкКл/см<sup>2</sup> для  $t_{\text{ко}} = 750^\circ \text{C}$ ,  $t_{\text{ко}} = 60$  мин (рисунок 2.1, *в*).

Вертикальный сдвиг в SBTN-пленках, как и в пленках ЦТС [8], можно связать с наличием «сквозной» проводимости, определяющей величину тока утечки. Следствием такой асимметрии является неравенство величин электрического заряда, переносимого в течение положительного и отрицательного полупериода переменного напряжения. Это приводит к зарядке включенного последовательно с образцом эталонного конденсатора, наличие постоянного напряжения на котором и определяет вертикальный сдвиг вольт-зарядных петель.

Сравнительно небольшое повышение температуры от 750° С до 780° С приводит к изменению насыщения петли гистерезиса (к сглаживанию) и к появлению изломов в окрестности коэрцитивного напряжения вместо гладких участков. Это указывает на появление неоднородностей, участвующих в процессе реверсирования поляризации через явление пиннинга [9]

Исследование влияния кислорода в сегнетоэлектрикой плёнке SBT [9] показало наличие как минимум двух вкладов:

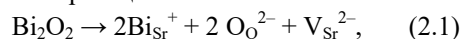
- 1) непосредственного вклада через связь O–Ta–O в перовскитных группах  $\{\text{SrTa}_2\text{O}_7\}^{2+}$ ;
- 2) косвенного вклада от смещений слабо связанного Bi в слоях  $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}^2$ .

В статье [10] было показано, что SBT свойственно образование «плоскостных» дефектов в

местах нарушения сплошности слоя Bi–O, причем, расстояние между соседними перовскитными блоками Sr–Ta–O в дефектных зонах на 0,12 нм меньше, чем в бездефектных. Из этого следует наличие искривлений псевдоперовскитных блоков на границах между дефектными и бездефектными зонами в окрестности этих дефектов. Эта особенность связана с состоянием кислородной подсистемы, а значит зависит от условий отжига и может одновременно влиять как на величину поляризации, так и на условия пиннинга.

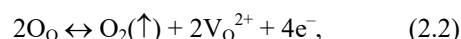
Отмечая роль ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  в захвате электронных носителей заряда [11], [12], можно предположить, что в пределах «плоскостных» дефектов в SBT, как и вблизи межзеренных границ перовскитных керамик [13] возможно связывание дефектов кислородной подсистемы.

При повышенных температурах слабо связанный  $\text{Bi}^{3+}$  может выходить из слоев  $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}$  и замещать  $\text{Sr}^{2+}$  в прилежащих к слоям областях с образованием вакансий ( $V_{\text{Sr}}^{2-}$ ) [10], и избыточного кислорода в местах разрыва слоев  $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}$  в соответствии с реакцией



где  $\text{Bi}_{\text{Sr}}^{+}$  обозначает  $\text{Bi}^{3+}$  в позиции  $\text{Sr}^{2+}$  (А-позиции),  $\text{O}_\text{O}^{2-}$  обозначает O в позиции  $\text{O}^{2-}$  кислорода. Таким образом, концентрация вакансий  $V_{\text{Sr}}^{2-}$  оказывает существенное влияние на формирование полярных свойств SBT [10], [11].

Известно, что легирование донорами может облегчать потери кислорода в ходе отжига пленки  $\text{SrTiO}_3$  [12] в соответствии с реакцией уравнивания:



где  $V_{\text{O}}^{2+}$  – вакансия кислорода [13]. Если в SBTN в ходе отжига в результате выхода слабо связанного Bi из слоев  $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}$  появляются доноры ( $V_{\text{O}}^{2+}$ ), то это должно приводить к росту числа  $V_{\text{O}}^{2+}$  в ходе отжига. Это хорошо согласуется с результатами эксперимента приведенных в работе [14]. Действительно, при одном и том же времени кислородного отжига  $t_{\text{ко}} = 30$  мин и повышении температуры отжига от 750° С до 780° С приводит к заметному увеличению коэрцитивного напряжения, остаточного заряда и отношения остаточного заряда к максимальному при уменьшении остаточного и максимального заряда. Именно это имеет место в теории в случае увеличения концентрации подвижных доноров от  $n_1$  к  $n_2, n_3$ .

Изменение концентрации вакансий по кислороду подтверждено экспериментально посредством измерения концентраций элементов, входящих в состав SBTN-пленки.

Проведено исследование влияния восстановительного отжига (400° С) на содержание кислорода в сегнетоэлектрической плёнке SBT с учетом массовой концентрации ниобия. Как видно из рисунка 2.2 и таблиц 2.1 и 2.2, влияние восстановительного отжига минимизируется с увеличением концентрации ниобия.

Таблица 2.1 – Элементный состав SBT и SBTN-плёнок, отожжённых при 780° С без восстановительного отжига

Элемент	SBT, Nb 0, Ат. %	SBTN, Nb 10, Ат. %	SBTN, Nb 20, Ат. %	SBTN, Nb 30, Ат. %	SBTN, Nb 40, Ат. %	SBTN, Nb 50, Ат. %
Pt	24,24	18,46	4,05	11,61	13,07	8,02
Ta	14,03	15,71	15,46	10,81	9,84	9,4
Nb	–	1,01	6,45	7,47	7,8	9,83
Bi	13,01	14,04	23,91	18,07	16,57	15,32
O	39,04	40,76	45,33	46,94	47,71	50,42
Sr	9,70	10,02	4,8	5,10	5,01	7,01
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 2.2 – Элементный состав SBT и SBTN-плёнок, отожжённых при 780° С с восстановительным отжигом 400° С в течение 20 мин

Элемент	SBT, Nb 0, Ат. %	SBTN, Nb 10, Ат. %	SBTN, Nb 20, Ат. %	SBTN, Nb 30, Ат. %	SBTN, Nb 40, Ат. %	SBTN, Nb 50, Ат. %
Pt	21,24	17,01	5,05	9,3	12,28	8,06
Ta	7,91	6,72	12,20	10,86	10,75	9,86
Nb	–	1,01	2,90	4,04	6,01	8,21
Bi	12,24	11,92	20,57	17,92	18,29	16,13
O	53,51	55,34	55,26	52,86	48,66	51,24
Sr	5,10	8,00	4,02	5,02	4,01	6,50
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

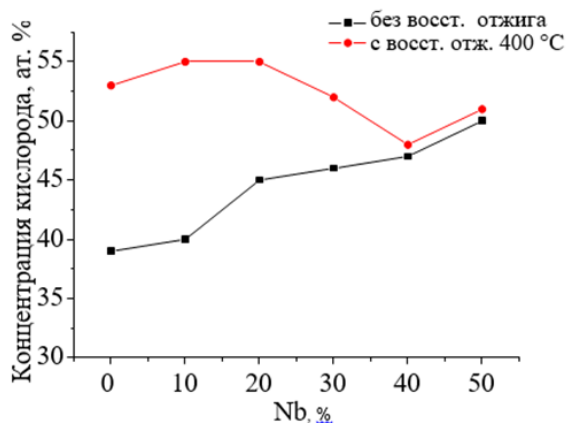


Рисунок 2.2 – Зависимость содержания кислорода в SBTN-пленках от массовой концентрации Nb (пентахлорида ниобия от количественного содержания пентахлорида тантала)

### Выводы

Установлено влияние восстановительного отжига на сегнетоэлектрические свойства SBTN-пленок при массовой концентрации ниобия 10 и 20 масс. %, что свидетельствует об обеднении SBTN-пленки кислородом на стадии формирования структуры перовскита (отжига при 780° С в течение 30 минут). В результате восстановительного отжига SBTN-пленок с массовой концентрацией ниобия 10 и 20 масс. % при температуре 400° С в течение 20 мин в атмосфере кислорода,

происходит восстановление содержания кислорода. При увеличении концентрации ниобия за счет усиления ковалентной связи в паре «ниобий-кислород» при формировании структуры перовскита эффекта снижения содержания кислорода не происходит.

При кратковременном кристаллизационном отжиге при 780° С в течение 30 мин SBTN-пленки не обладали током утечки и имели максимальное значение остаточной поляризации около 8 мкКл/см<sup>2</sup>. Таким образом, в процессе отжига необходимо обеспечить сокращение времени отжига и использование, по возможности, быстрых термических обработок для формирования сегнетоэлектрических структур.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Preferred Orientation, Phase Formation and the Electrical Properties of Pulsed Laser Deposited SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films / N. Fujimura [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – № 37. – P. 5185–5188.
2. Subbarao, E.C. A family of ferroelectric bismuth compounds / E.C. Subbarao // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – Vol. 23, I. 6. – P. 665–676.
3. Chen, T.C. Impedance spectroscopy of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics correlation with fatigue behavior / T.C. Chen, C.L. Thio, S.B. Desu // J. Mater. Res. – 1997. – Vol. 12. – P. 2628–2637.
4. Miura, K. Difference in the Electronic Structure of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> / K. Miura, M. Tanaka // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37. – P. 606–607.

5. Баевич, Г.А. Общая физика: практическое пособие по электричеству и магнетизму для студентов физических специальностей университета / Г.А. Баевич, М.Т. Баранов, И.В. Семченко; М-во образования РБ, Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2010. – 148 с.
6. *Dielectric and Piezoelectric Properties of Nonstoichiometric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ceramics* / J.A. Cho, [etc.] // *Journal of Electroceramics*. – 2004. – Vol. 13, № 1. – P. 515–518.
7. *Darinskii, B.M.* Appearance of internal bias field in ferroelectric growth process / B.M.Darinskii, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova // *Ferroelectrics*. – 1993. – Vol. 142, № 1. – P. 45–50.
8. *Asymmetry of Polarization Reversal and Current-Voltage Characteristics of Pt/PZT-film/Pt:Ti/SiO<sub>2</sub>/Si-substrate Structures* / S. Bravina, [etc.] // *Smart Materials Research*. – 2011. – p. 5.
9. *Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>* / J. Robertson, C.W. Chen, W.L. Warren, C.D. Gutleben // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69, № 12. – P. 1704.
10. *Structure determination of a planar defect in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>* / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, Z. Xu, X. Lu, D. Viehland, M. Payne, S. J. Pennycook // *J. Appl. Physics*. – 1999. – Vol. 75, № 13. – P. 1961–1963.
11. *Viehland, D.* Random-field model for ferroelectric domain dynamics and polarization reversal / D. Viehland, Y.H. Chen // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, № 11. – P. 6966–6707.
12. *Dielectric relaxator behaviour of the system Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0,40)* / O.M. Parkash, C.H. Durga Prasad, D. Kumar // *J. Mater. Sci.* – 1990. – Vol. 25. – P. 487–92.
13. *Vollman, M.* Grain boundary defect chemistry of acceptor-doped titanates: space charge layer with / M. Vollman, R. Waser // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 77, № 1. – P. 235–243.
14. *Nd-substituted SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering* / S.Y. Li, W. Zhang, T. Fei, C.X. Sritharan // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, № 23. – P. 8371–8375.

Поступила в редакцию 20.02.17.