

## **Управление структурой и компонентным составом сегнетоэлектрических слоев за счет управления потоком компонентов на подложку в процессе осаждения пленки**

*Экспериментально исследовано влияние давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления на свойства осаждаемых сегнетоэлектрических (СЭ) покрытий титаната бария-стронция. Варьирование давления рабочего газа в процессе осаждения позволяет менять компонентный состав в пределах 10%, что приводит к размытию фазового перехода и улучшению температурной стабильности свойств СЭ пленки. Последовательность расположения слоев влияет на температуру максимума диэлектрической проницаемости, форму зависимости емкости от температуры и вольт-фарадные характеристики конденсаторных структур.*

**Ключевые слова:** градиентные сегнетоэлектрические пленки, титанат бария-стронция

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков большое внимание привлекают оксидные материалы с кристаллической структурой перовскита. Важная особенность таких сегнетоэлектриков – это способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для сверхвысокочастотных применений представляются твердые растворы титанатов бария и стронция (BSTO) [1]. Соотношение бария и стронция в пленке BSTO определяет температуру фазового перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, а, следовательно, уровень диэлектрической проницаемости и СВЧ потерь. Это позволяет управлять уровнем диэлектрической нелинейности и температурными свойствами пленки, а также добротностью СЭ структуры.

Известно, что в случае получения многокомпонентных пленочных покрытий методом ионно-плазменного распыления, такие технологические факторы как температура осаждения и давление рабочего газа являются определяющими для механизмов зарождения пленки на подложке и ее дальнейшего роста [2]. Эти факторы определяют фазовый состав, размеры кристаллитов, морфологию поверхности пленки и качество переходных слоев [3]. Более того, варьирование этими технологическими параметрами позволяет создавать пленочные слои с переменным по толщине компонентным составом [5]. Предполагается, что таким образом могут быть получены структуры (в том числе на основе BST) не только лишенные ряда недостатков однородных систем, но и обладающие новыми свойствами.

### **Описание эксперимента:**

Исследуемые в работе пленки BSTO получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней различного компонентного состава. Расстояние мишень-подложка составляло 25 мм. Осаждение проводилось на подложки чистого сапфира (г-срез) и сапфира с платиновым подслоем, при температуре 700°C. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, размещенной под подложкодержателем.

В качестве рабочего газа использовался кислород. Мощность разряда составляла 100-180 Вт, давление рабочего газа – 1-60 Па. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере чистого кислорода со скоростью 2-3°C/мин. Толщина пленок составляла ~ 300 нм.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра *Rigaku-Dmax «Gagerflex»* (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Для электрофизических исследований на основе пленок BST были сформированы конденсаторные планарные структуры «BST-металл» и плоскопараллельные структуры «металл-BST-металл» (МДМ). Нижний электрод МДМ структур толщиной ~100 нм формировался посредством осаждения Pt слоя магнетронным распылением с последующей литографией и ионным травлением. После осаждения СЭ плёнки проводилась её литография путём химического травления в смеси кислот  $\text{HF-HNO}_3$ . Верхние электроды планарных и МДМ структур были изготовлены термическим осаждением 1 мкм плёнки Cu с адгезионным подслоем Cr, литографией и химическим травлением. Измерения СВЧ характеристик (ёмкость C и добротность) конденсаторов были проведены резонансным методом на частоте 2 ГГц. Управляемость конденсаторов рассчитывалась как отношение емкостей при нулевом и максимальном приложенном напряжении управления.

#### **Результаты и обсуждение:**

Давление рабочего газа влияет на такие параметры как: длина термализации (уменьшение энергии распыленной частицы до тепловой за счет столкновений с атомами газовой среды) [8], плотность потока распыленных атомов, скорость доставки распыленных атомов к подложке, механизмы зародышеобразования на начальных стадиях осаждения, размеры кристаллитов и морфология поверхности получаемого покрытия [2]. Т.к. длина термализации определяется частотой столкновений распыленных частиц с атомами рабочего газа, то увеличение давления приводит к уменьшению длины термализации. Сопоставление длины термализации с расстоянием «мишень-подложка» при различных давлениях позволяет разделить направленный и диффузионный режимы осаждения пленок.

Согласно моделированию процессов транспорта распыленных частиц в газовой среде [8], при давлении рабочего газа 1-2 Па длина зоны термализации атомов Ba и Sr превышает расстояние мишень-подложка, следовательно, на подложку они осаждаются как из прямого потока, так и в диффузионном режиме. Атомы бария, как самые тяжелые, дольше сохраняют прямолинейное направление движения и осаждаются преимущественно под зоной распыления. Таким образом, подложка, располагаемая в центре круговой зоны распыления, при низких давлениях оказывается обедненной барием и обогащенной стронцием.

На Рисунке 1 приведены сравнительные дифрактограммы пленок, полученных распылением мишени  $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$  при давлениях кислорода 2 и 20 Па. Исходя из положений дифракционных максимумов, оценены параметры кристаллической решетки кубического перовскита:  $a = 0,3943$  нм для давления 2 Па и  $a = 0,3952$  нм для 20 Па. На дифрактограмме хорошо видно смещение рефлексов перовскита в сторону меньших углов при увеличении рабочего давления, что для поликристаллических пленок соответствует изменению компонентного состава [5] (36% Ba при 2 Па и 45% Ba при 20 Па).

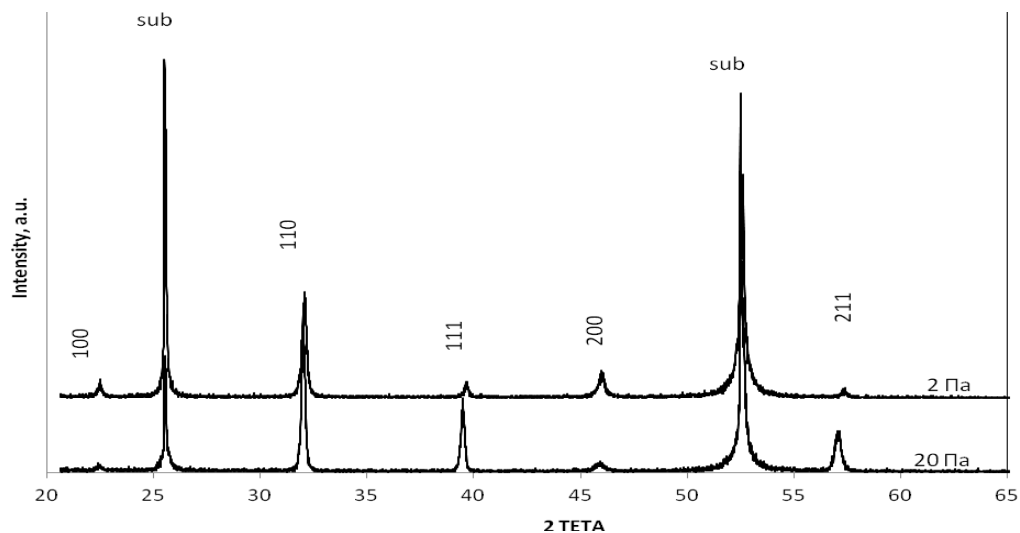


Рисунок 1. Сравнительные дифрактограммы пленок титаната бария-стронция, полученных при различных давлениях кислорода.

Для этих же образцов на рисунке 2 приведены температурные зависимости емкостей СЭ конденсаторов от температуры. Температуры максимума емкости позволяют косвенно оценить составы твердого раствора титаната бария-стронция. Согласно [6] составам 36%Ba/64%Sr и 45%Ba/55%Sr соответствуют температуры максимумов 170 К и 210 К. Положение максимумов с высокой точностью подтверждает процентное содержание бария и стронция, оцененное рентгеноструктурным анализом, и положение об изменении компонентного состава твердого раствора в результате изменения давления рабочего газа. Согласно моделированию и экспериментальным данным, увеличение давления кислорода при осаждении многокомпонентных СЭ оксидов методом ионно-плазменного распыления приводит к обогащению пленки тяжелым компонентом (в нашем случае Ba) и, следовательно, к увеличению параметра кристаллической решетки [7]. Таким образом, изменение давления рабочего газа в процессе осаждения пленки позволяет создавать градиентные по компонентному составу СЭ слои.

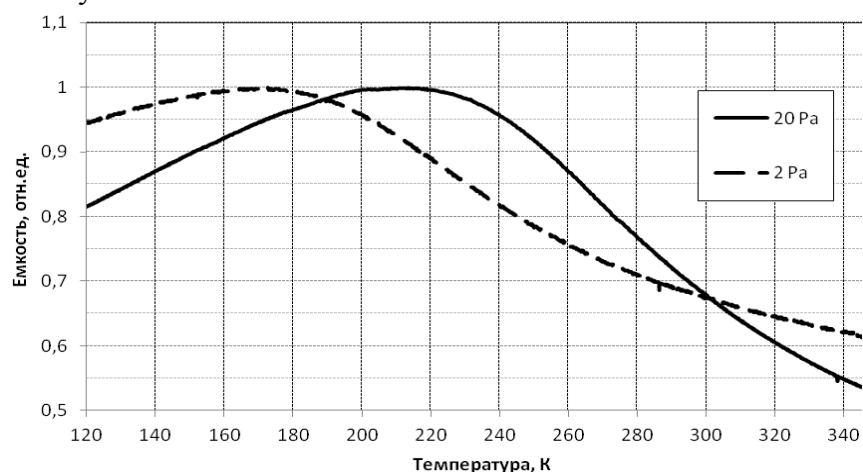


Рисунок 2. Температурные зависимости емкости конденсаторов на основе пленок титаната бария-стронция, полученных при различных давлениях кислорода.

В работе получены и исследованы многослойные СЭ структуры, сформированные последовательным осаждением слоев различного компонентного состава. Изменение состава

слоев достигалось путем изменения давления кислорода в ходе осаждения пленки (2 Па-60 Па и 60 Па-2 Па). Такой подход позволяет сформировать градиентную по составу пленку в едином технологическом цикле. Как будет показано ниже, последовательность расположения слоев влияет как на температуру максимума диэлектрической проницаемости и форму зависимости емкости от температуры, так и на вольт-фарадные характеристики конденсаторных структур.

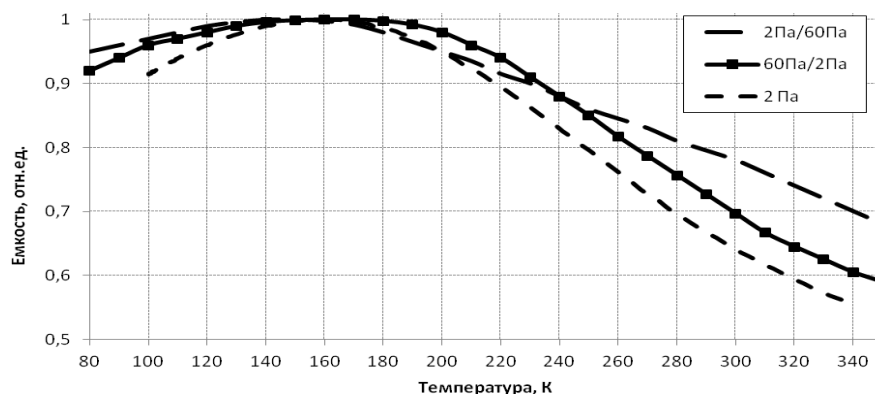


Рисунок 3. Температурные зависимости емкости многослойных конденсаторов на основе пленок титаната бария-стронция, полученных при различных давлениях кислорода.

При формировании конденсаторной структуры Pt/BST/Cu для согласования кристаллических решеток платины ( $a=0,392$  нм) и титаната бария-стронция, необходимо сформировать на поверхности нижнего электрода слой СЭ с параметрами решетки, близкими к Pt. При распылении мишени  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$  уменьшение давления кислорода на начальном этапе осаждения СЭ пленки до 2 Па позволяет сформировать слой с компонентным составом 0,2 Ba/0,8 Sr с параметром  $a=0,3924$  нм. Дальнейшее увеличение давления приводит к росту концентрации Ba в твердом растворе до 0,3 Ba/0,7 Sr ( $a=0,3936$  нм). За счет комбинации слоев с различным компонентным составом происходит размытие фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик» и уменьшение температурной зависимости емкости, по сравнению с пленками, осажденными при постоянном давлении кислорода (см. Рисунок 3).

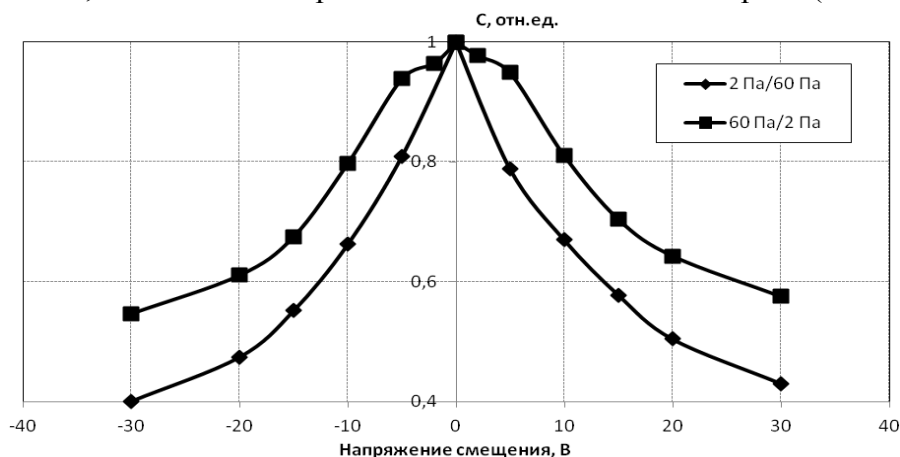


Рисунок 4. Вольт-фарадные зависимости плоскопараллельных структур "Pt-СЭ-Cu" на основе тонких сегнетоэлектрических слоев различного компонентного состава.

Обратная комбинация слоев (60 Па/2 Па) приводит к возникновению «мертвого» слоя, не обладающего СЭ свойствами, на границе раздела «платина-СЭ» из-за большего, чем в

первом случае, рассогласования решеток. Этот слой с низкой диэлектрической проницаемостью, включенный последовательно с СЭ слоем, уменьшает нелинейность конденсаторной структуры в целом (см. Рисунок 4).

Таким образом, посредством изменения давления рабочего газа в процессе осаждения многокомпонентной пленки можно управлять соотношением компонентов, приходящих на подложку. В случае формирования многослойных МДМ структур, во время осаждения СЭ пленки на платиновый подслой при пониженном давлении рабочего газа, формируется качественный переходный слой между нижним электродом и пленкой. Это происходит за счет обеднения СЭ пленки барьером и согласования кристаллических решеток слоев. Затем на подложке, посредством повышения давления, формируется поток компонентов, который по составу соответствует распыляемой мишени. Это позволяет уменьшить толщину «мертвого» слоя и количество дефектов кристаллической решетки, что приводит к улучшению электрофизических параметров структуры, таких как температурная стабильность и управляемость.

#### **Заключение:**

Экспериментально исследовано влияние давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного распыления на свойства осаждаемых сегнетоэлектрических (СЭ) покрытий. Показано, что давление рабочего газа влияет на такие параметры как длина термализации и плотность потока распыленных атомов, скорость доставки распыленных атомов к подложке, а также на механизмы зародышеобразования на начальных стадиях осаждения, размеры кристаллитов и морфология поверхности получаемого покрытия. Сопоставление длины термализации с расстоянием «мишень-подложка» при различных давлениях позволяет разделить направленный и диффузионный режимы осаждения пленок. Показано, что увеличение давления кислорода при осаждении многокомпонентных СЭ оксидов методом ионно-плазменного распыления приводит к обогащению пленки тяжелым компонентом и, следовательно, к увеличению параметра кристаллической решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12096 офи\_м и Минобрнауки РФ.

#### Библиографический список

- 1 Barranco P. *Advances in Ferroelectrics* / P. Barranco. // – Havana: In Tech. – 2012. – p.532.
- 2 Кукушкин С.А. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). / С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. //, СПб.: Наука. – 1996. – С.304.
- 3 Тумаркин А.В. Исследование начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция методом рассеяния ионов средних энергий / А.В. Тумаркин И.Т.Серенков, В.И.Сахаров // – ФТТ. – 2010. – Т.52. – Вып. 12. – С. 2397-2401.
- 4 Mantese J.V. *Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents*. / J.V. Mantese, S.P. Alpay. // New York: Springer. – 2005. – p.153.
- 5 Тумаркин А.В. Структурные свойства пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий роста пленок / А.В. Тумаркин, В.И. Альмяшев, С.В. Разумов, М.М. Гайдук // – ФТТ. – 2015. – Т.57. – Вып. 3. – С. 540-544.
- 6 Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / О.Г. Вендик // – Москва: Советское радио. – 1979. – С.272.
- 7 Tumarkin A.V. *Composition control of multicomponent ferroelectric films* / A.V. Tumarkin, S.V. Razumov, A.G. Gagarin, M.M. Gaidukov, A.B. Kozyrev // Lithuania Vilnius: European Conference on application of polar dielectrics. – 2014. – 7-12 July. – p.176.
- 8 Вольпяс В.А. Термализация атомных частиц в газах / В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев // – ЖЭТФ. – 2011. – Т.140. – Вып. 1(7). – С. 196-204.