

Одинец А.А., Тумаркин А.В.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ"

Доменный эпитаксиальный рост сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция на сапфире

Представлена модель эпитаксиального роста кристаллических многокомпонентных пленок на монокристаллических подложках с доменным соответствием на примере твердого раствора титаната бария-стронция на подложках сапфира (г-срез). Доменный эпитаксиальный рост предполагает согласование плоскостей решетки пленки и подложки, имеющих схожую структуру, путем сопоставления доменов, кратных целому числу межплоскостных расстояний. Варьирование компонентного состава твердого раствора позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования решеток титаната бария-стронция и сапфира до значения, достаточного для эпитаксиального роста. Таким образом, можно спроектировать эпитаксиальный рост пленок различных твердых растворов на монокристаллических подложках.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, титанат бария-стронция

Эпитаксиальный рост тонких пленок и минимизация дефектов в тонкопленочных гетероструктурах являются ключевыми факторами для получения перспективных характеристик устройств на их основе. Традиционная концепция эпитаксиального роста подразумевает, что кристаллические решетки подложки и растущего слоя практически не различаются между собой. Таким образом достигается эпитаксиальный рост с очень низкой плотностью дислокаций и других структурных дефектов. Хорошо осуществима эпитаксия, в которой несоответствие постоянных решеток не превышает 8% [1]. Меньшие значения несоответствия приводят к меньшим межфазным энергиям и последовательному эпитаксиальному росту. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные направления, а некоторые плоскости решеток не находят продолжения в другом материале, края оборванных плоскостей образуют дислокации несоответствия. Такая пленка будет расти текстурированной или, в значительной степени, поликристаллической.

Зачастую перспективные материалы электроники плохо согласуются с традиционными монокристаллическими подложками по параметрам решетки и температурным коэффициентам расширения, что препятствует гетероэпитаксиальному росту. В таком случае согласование материалов пленки и подложки часто приводит к ухудшению тепловых или электрических характеристик системы за счет выбора подложки с хорошим кристаллическим соответствием, но с худшей теплопроводностью, диэлектрическими потерями и тд. Другой способ согласования решеток – использование буферных слоев, также может привносить паразитный вклад в характеристики конечного устройства. Примером такой ситуации может служить сегнетоэлектрический твердый раствор титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST). При содержании Ba до 60% материал проявляет диэлектрическую проницаемость до 4000, при этом оставаясь в параэлектрическом состоянии при комнатной температуре, что перспективно для сверхвысокочастотных (СВЧ) применений. Сегнетоэлектрические BST устройства

обладают параметрами, превосходящими характеристики полупроводниковых и ферритовых аналогов на СВЧ [2]. Что касается подложек для сверхвысокочастотных применений, то здесь наиболее перспективным материалом является сапфир, обладающий лучшими СВЧ характеристиками среди монокристаллических подложек. Поэтому инженеры, проектирующие устройства для работы на сверхвысоких частотах, стремятся использовать эти подложки для повышения добротности. Тем не менее, анализ научной литературы показывает, что на сегодняшний день не удастся получить структурно совершенную пленку титаната бария-стронция непосредственно на сапфире из-за несогласованности параметров элементарных ячеек. Таким образом проблема ориентированного роста сегнетоэлектрической пленки BST на сапфировой подложке без использования промежуточных буферных слоев остается открытой.

Одним из способов решения поставленной задачи представляется метод доменного согласования. [1, 3] Данный метод позволяет эпитаксиально выращивать пленки даже с большими несоответствиями параметров кристаллических решеток между пленкой и подложкой, если они обладают сходной симметрией кристалла. Концепция доменной эпитаксии представляет собой значительный отход от традиционной концепции эпитаксиального роста для тонких пленок с малым различием параметров кристаллических решеток. Эпитаксиальный рост с доменным соответствием заключается в сопоставлении доменов, которые соответствуют кратным значениям параметров решетки пленки и подложки. Таким образом реализован эпитаксиальный рост нитрида титана на подложке кремния (100), нитрида алюминия на подложке кремния (111), оксида цинка на подложке сапфира (0001) [1] и $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (111) на сапфире (0001) с буферным слоем оксида цинка [3]. Рассогласование сегнетоэлектрической пленки с буферным слоем ZnO достигает 11,2%, но если сопоставить 9 межплоскостных расстояний $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (111) с 8 ZnO (002) то рассогласование составит 0,8%.

Подход, предложенный в данной работе, предполагает использование особенности многокомпонентных сегнетоэлектриков образовывать твердые растворы. Тогда варьированием состава (в случае BST – соотношением Ba и Sr) можно изменять параметр кристаллической решетки материала [4], с целью реализации возможности эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрической пленки BST на сапфире ($1\bar{1}02$) (г-срез). Твердый раствор титаната бария-стронция относится к сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрической группы и изменяет параметр решетки линейно от 3,905 Å для чистого титаната стронция (SrTiO_3), до 4,0086 Å для чистого титаната бария (BaTiO_3) при пересчете на псевдокубическую решетку. Структура элементарной ячейки имеет кубическую форму, в центре которой находится ион титана, ионы бария и стронция располагаются на вершинах куба, а посередине граней расположены ионы кислорода. На рисунке 1 представлены основные ориентации роста перовскитной решетки BST с расположением атомов в плоскости подложки. Решетка сапфира имеет гексагональную структуру с параметрами 4,75 Å и 12,99 Å, при этом г-срез ($1\bar{1}02$) сапфира, используемый для роста сегнетоэлектрических структур, выводит на поверхность квадрат с постоянной решетки 3,67 Å [5].

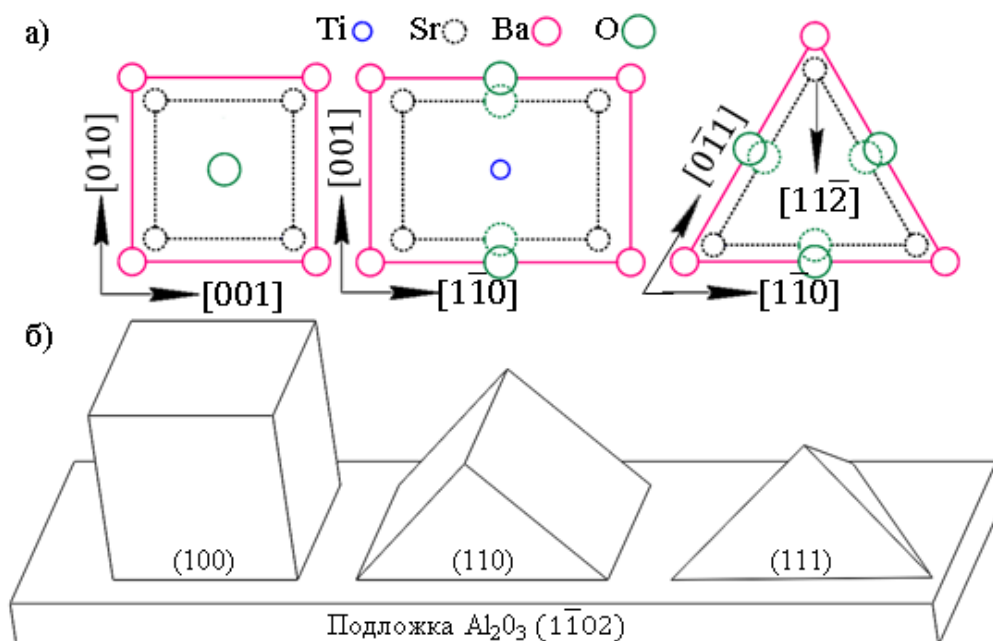


Рисунок 1. Расположение атомов в плоскости подложки (а) и основные ориентации роста BSTO на подложке г-среза сапфира (б).

Исходя из рассогласования параметров решеток не больше 8%, можно добиться эпитаксиального роста на сапфире г-среза для тонких пленок с кубической решеткой и параметром в интервале от 3,37 Å до 3,96 Å:

$$a + a * \frac{\pm 8\%}{100\%},$$

где a межплоскостное расстояние на поверхности сапфира г-среза. Однако, на практике эпитаксиальный рост на г-срезе сапфира реализован только для чистого титаната стронция [6], тогда как интерес для СВЧ применений представляют твердые растворы с 20-50% содержанием бария [7], а увеличение в твердом растворе содержания титаната бария приводит большому рассогласованию решеток BST пленки и сапфира, что препятствует эпитаксиальному росту.

Сопоставляя домены BST пленок различного компонентного состава с подложкой сапфира г-среза, представляется возможным провести расчет наиболее вероятных ориентаций роста данной гетероструктуры. Формула для расчета рассогласования имеет вид

$$\frac{n \times a_{film} - m \times a_{substrate}}{m \times a_{substrate}},$$

где a_{film} и $a_{substrate}$ – межплоскостные расстояния пленки и подложки, соответственно, а n и m коэффициенты кратности.

Чтобы провести расчет, необходимо сопоставить фигуры на поверхности сапфира г-среза и любые подобные фигуры в решетке BST пленки. Для основных ориентаций роста BST пленки, представленных на рисунке 1, это межплоскостные расстояния, отложенные по векторам $[100]$, $[1\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}]$. Используя данные межплоскостные расстояния, проведено моделирование для наиболее вероятных линейных размеров домена и рассчитаны оптимальные составы твердого раствора BST, для которых должен реализовываться эпитаксиальный рост с доменным соответствием, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные результаты моделирования доменного роста.

Ориентация роста (вектор)	Рассогласование	Состав твердого раствора по Ba	Кратность film/substrate
100 $[100]$	<4%	10-60%	9/10
110 $[1\bar{1}0]$	<1%	0-25%	2/3
111 $[11\bar{2}]$	<1%	49-60%	3/4

Из результатов моделирования видно, что наиболее согласованными ориентациями роста на подложке сапфира г-среза являются (110) и (111), при этом ориентации сильно отличаются по необходимому компонентному составу растущей сегнетоэлектрической пленки. Ориентация (100) твердого раствора BST менее осуществима на чистом сапфире, так как из-за коэффициентов кратности домен должен быть слишком большим, и его согласование с подложкой имеет меньшую вероятность. В случае с ориентацией (110) наименьшее рассогласование должно происходить при росте чистого титаната стронция, а размеры согласующихся доменов минимальны, т.е. наименьшее рассогласование происходит при соответствии двух межплоскостных расстояний растущей пленки трем межплоскостным расстояниям сапфировой подложки. Это означает, что 3 атома в решетке пленки будут соответствовать 4 атомам сапфировой подложки, как показано на рисунке 2.

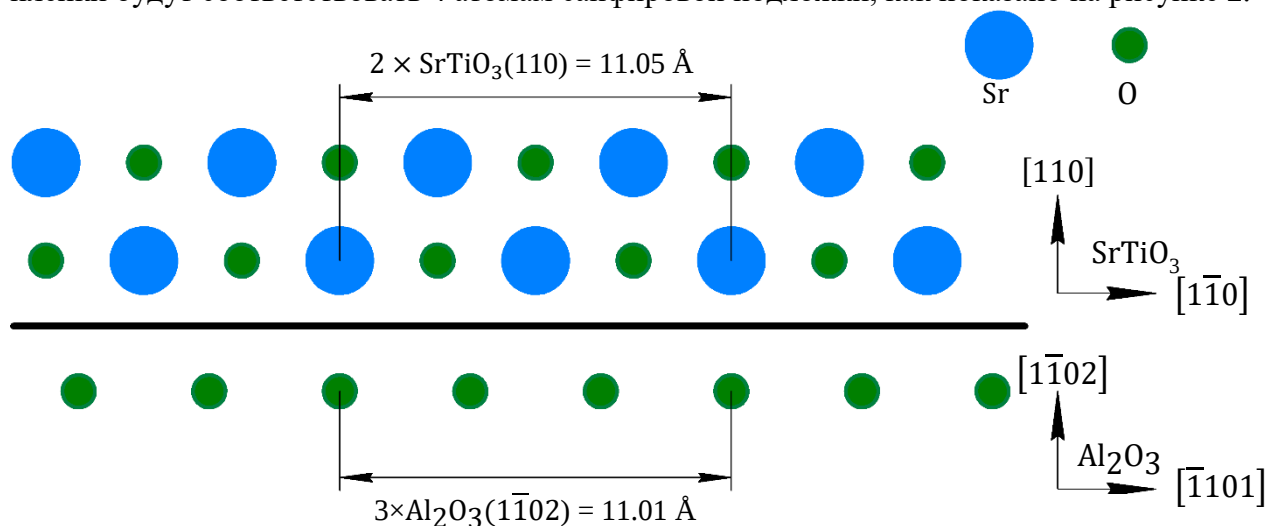


Рисунок 2. Сопоставление атомов растущей пленки BSTO и подложки сапфира.

Однако, согласование доменов только по одному направлению не является необходимым и достаточным условием для доменного эпитаксиального роста. Необходимо отметить, что линейное сопоставление доменов пленки и подложки не обеспечивает полного согласования, т.е. в рассматриваемом направлении остается размерное несоответствие, вызванные неидеальным совпадением доменов. Растущая пленка может компенсировать данное несоответствие за счет деформации решетки в плоскости подложки, таким образом, что напряжения сжатия по одной оси будут скомпенсированы напряжениями растяжения по другой, если такая возможность разрешена геометрией подложки. Рассмотрим возможность такой ситуации применительно к росту BST пленки на сапфире. Вторым вектором в плоскости подложки для (110) ориентации BST пленки является вектор $[001]$ (см Рис.1а). Моделирование показало, что рассогласование в направлении вектора $[1\bar{1}0]$ является напряжением сжатия, в то время как, рассогласование по вектору $[001]$ – напряжение растяжения. Таким образом, подложка деформирует элементарную ячейку растущей сегнетоэлектрической пленки, одновременно растягивая и сжимая ее в двух перпендикулярных направлениях, при этом объем ячейки будет

оставаться неизменным. Принимая во внимание эти соображения и исходя из сопоставления доменов по направлениям $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ в плоскости подложки, можно сделать вывод, что компонентный состав, содержащий 27% Ва, должен обеспечить (110) преимущественный рост BST пленки на г-срезе сапфира. Аналогичные вычисления для (111) ориентации кристаллитов повышают это значение до 37% содержания титаната бария в твердом растворе.

Таким образом, представляется возможным добиться эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрических пленок твердого раствора титаната бария-стронция на сапфире и подобных подложках. Варьирование компонентного состава твердого раствора титаната бария стронция позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования с подложкой, что должно обеспечить возможность доменного ориентированного роста. Точно зная компонентный состав растущей пленки на подложке, можно предсказать преимущественную ориентацию роста, а управляя компонентным составом можно изменять направление ориентации, тем самым влияя на электрофизические характеристики осаждаемого покрытия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов №16-29-05147 офи_м, 16-07-00617 А, 16-08-00808 А.

Библиографический список:

1. J. Narayana, B. C. Larson. Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth. *Journal of Applied Physics* 93, 278 (2003).
2. О.Г. Вендик. Сегнетоэлектрики находят свою «нишу» среди управляющих устройств СВЧ. ФТТ, 2009, том 51, выпуск 7, С. 1441-1445.
3. / P. S. Krishnaprasad, Aldrin Antony, Fredy Rojas, M. K. Jayaraj. Domain matched epitaxial growth of (111) Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films on (0001) Al₂O₃ with ZnO buffer layer. *J. Appl. Phys.* 117, 124102 (2015).
4. А.В. Тумаркин, В.И. Альмяшев, С.В. Разумов, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.Г. Алтынников, А.Б. Козырев. Структурные свойства пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий роста пленок. ФТТ 2015, том 57, выпуск 3, С. 540-544.
5. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высш. Шк., 1984. – 376 с.
6. A. V. Tumarkin, M. M. Gaidukov, A. G. Gagarin, T. B. Samoilova, A. B. Kozyrev. Ferroelectric Strontium Titanate Thin Films for Microwave Applications. *Ferroelectrics* Volume 439, Issue 1, 2012, pages 49-55
7. А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев. Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок Ва_хSr_{1-х}TiO₃ с Mg-содержащей добавкой. ЖТФ 2012, том 82, выпуск 6, С. 53.