

**Тумаркин А.В., Злыгостов М.В.,
Разумов С.В., Гагарин А.Г., Попов А.Ю.**
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

Влияние температуры осаждения на структурные и электрические свойства тонких плёнок титаната бария-стронция

Исследованы структурные свойства сегнетоэлектрических тонких плёнок титаната бария-стронция, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления при различных температурах осаждения, и электрические характеристики планарных конденсаторов на их основе. Показано, что полученные плёночные образцы являются поликристаллическими во всем температурном диапазоне. Установлено, что температура осаждения оказывает прямое влияние на фазовый и компонентный состав плёнок, размеры кристаллитов и параметр решетки. При температурах осаждения 715 – 790°С в плёнках присутствуют примесные фазы, предположительно полтитанаты стронция. При температуре 885°С происходит процесс стехиометрического переноса компонентного состава мишени в плёнку.

Ключевые слова: Титанат бария-стронция, высокочастотное магнетронное распыление, тонкие плёнки, рентгеновская дифрактометрия

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим (СЭ) материалам, обусловленный возможностью создания на их основе электрически управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1–3]. На сегодняшний день уже реализованы прототипы управляемых сегнетоэлектрических СВЧ-устройств, превосходящих по ряду характеристик полупроводниковые и ферритовые аналоги. В их числе вариконды, фазовращатели, перестраиваемые фильтры, фазированные антенные решетки [4–7].

Наиболее перспективными СЭ-материалами для сверхвысокочастотных применений представляются твердые растворы титанатов бария и стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) [8]. Соотношение бария и стронция в плёнке BST определяет температуру фазового перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, а, следовательно, уровень диэлектрической проницаемости и СВЧ-потерь.

Разработка технологических принципов получения сегнетоэлектрических слоев с заданными характеристиками требует понимания взаимосвязи между технологическими параметрами их осаждения и структурными и электрофизическими свойствами. Температура осаждения многокомпонентных покрытий является одним из основных технологических факторов, влияющих на механизмы зарождения плёнки на подложке и ее дальнейший рост, что в свою очередь определяет такие важные структурные характеристики, как фазовый состав, размеры кристаллитов, морфологию поверхности плёнки и качество переходных слоев [9].

Исследуемые в работе плёнки BST были получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени состава $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ на подложках из поликора (Al_2O_3). Температура подложки (T_s) изменялась в пределах от 715°С до 885°С и

контролировалась при помощи термопары, расположенной под подложкодержателем. В качестве рабочего газа использовался кислород при давлении 2 Па. Мощность разряда составляла ~180 Вт. Толщина полученных пленок составила порядка 1 мкм.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра RigakuDmax «Gagerflex» (излучение CuK_α).

Для исследования электрофизических свойств были сформированы планарные конденсаторы с зазором между электродами шириной 5.5 мкм и длиной 800 мкм. Измерение электрических характеристик конденсаторов проводилось резонансным методом на частоте 1.5 ГГц. Прикладываемое напряжение смещения менялось в диапазоне 0 – 300 В, что соответствовало напряженности поля в зазоре 55 В/мкм. В соответствии с полученными вольт-фарадными характеристиками были рассчитаны такие параметры конденсаторов как управляемость ($n = C(0V)/C(300V)$) и коммутационный фактор качества q , оцененный согласно [3].

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что пленки, полученные при данных температурах, являются поликристаллическими. Температура осаждения сильно влияет на количественное содержание той или иной фазы в образце.

На рис. 1 изображены сравнительные дифрактограммы для группы образцов, полученных при различных температурах осаждения. Штриховые линии соответствуют положениям пиков для мишени состава $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$. Видно, что при уменьшении температуры осаждения максимумы на дифрактограмме сдвигаются в область меньших углов θ , т.е. параметры кристаллической решетки исследуемых пленок зависят от температуры осаждения.

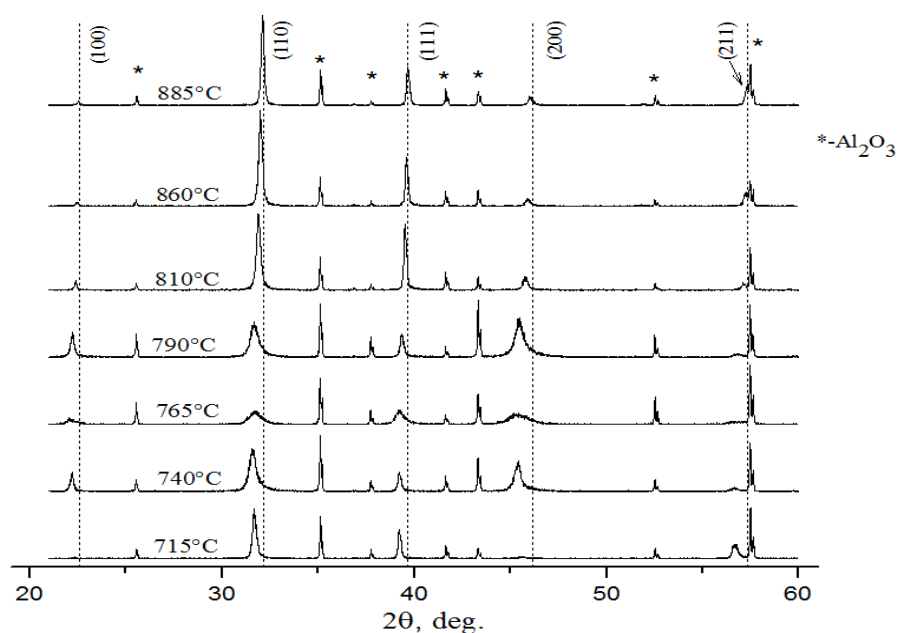


Рис. 1. Сравнительные дифрактограммы BST пленок полученные при различных T_s

На рис. 2А представлены приведенные интенсивности рентгеновских пиков, по которым можно судить об относительном содержании фаз в образцах. Полученные пленки имеют ориентации (100), (110), (111) и (211). Причем во всем температурном диапазоне доминирующими являются фазы с ориентациями (100) и (111).

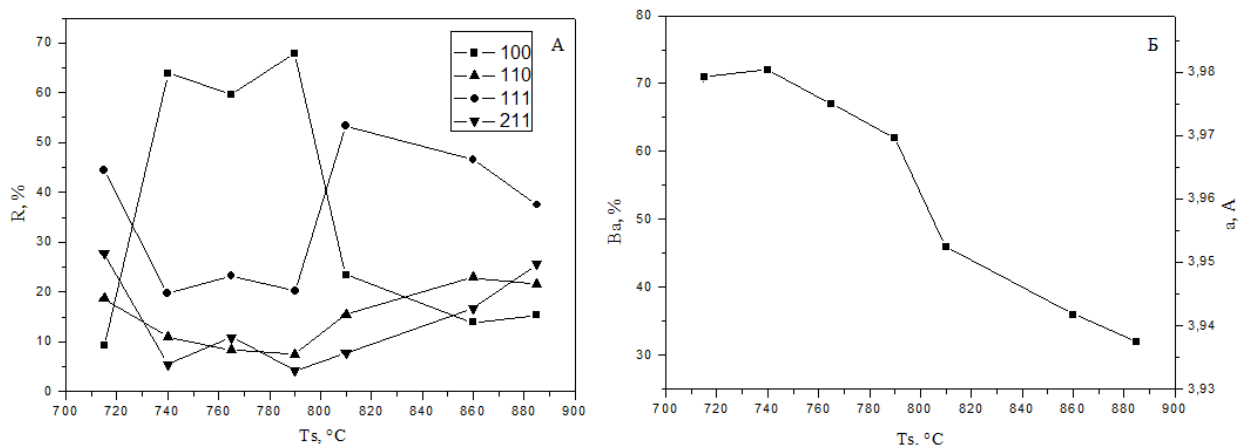


Рис. 2. Приведенные интенсивности рентгеновских пиков для различных образцов (А); Зависимость компонентного состава и постоянной решетки пленок BST от температуры осаждения (Б)

При температурах ниже 800°C , преобладающей является фаза с ориентацией (100). При высоких температурах осаждения ($830 - 885^{\circ}\text{C}$) наибольшей интенсивностью обладает фаза (111), а интенсивность пика (100) в этом случае сопоставима с (110) и (211). Данные изменения ориентации кристаллической структуры при изменении температуры осаждения, по-видимому, связаны с различными механизмами зародышеобразования на начальных стадиях роста пленок.

Результаты рентгеновского дифракционного анализа показали значительную зависимость параметра кристаллической решетки a от температуры осаждения (рис. 2Б). Существуют две основные причины изменения параметра ячейки в кристаллическом многокомпонентном образце: компонентный состав и механические напряжения в пленке. В поликристаллах, где присутствуют зерна, по-разному ориентированные относительно поверхности подложки, механические напряжения релаксируют на границах кристаллитов, приводя к интегральному отсутствию напряжений в образце [9]. Следовательно, изменение параметра решетки в поликристаллических пленках BST, осажденных при различных температурах подложки, в основном обусловлено различием компонентного состава (т.е. соотношением Ba и Sr).

Расчет компонентного состава был произведен по параметру решетки и его зависимость от температуры осаждения также приведена рис. 2Б. При низких температурах ($715 - 790^{\circ}\text{C}$) на дифрактограммах образцов (рис. 1) заметно уширение рентгеновских максимумов, которое связано с наличием в пленках примесных фаз. При данных условиях, согласно [10], наиболее вероятными кристаллическими примесями являются различные полтитанаты стронция. Так, повышенное содержание бария в пленках, осажденных при низких температурах, может объясняться перераспределением Ba и Sr между основной BST и примесной фазой. В области высоких температур концентрация бария значительно уменьшается и при температуре 885°C достигает 32%, что практически соответствует процессу стехиометрического переноса компонентного состава мишени в пленку. Уменьшение концентрации Ba в пленках при повышении температуры объясняется отсутствием примесных стронциевых фаз и реиспарением бария с поверхности за счет высокой летучести комплексов Ba-O.

На рис. 3 отображены зависимости размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) в пленках BST для различных кристаллографических ориентаций от температуры осаждения. Как видно из рисунка, наблюдается тенденция увеличения размеров кристаллитов в пленке с ростом температуры, что приводит к уменьшению количества межзеренных границ и улучшению электрофизических свойств

сегнетоэлектрической пленки [9]. Таким образом, количество дефектов на границах зерен при больших температурах значительно меньше и такие образцы обладают большей степенью упорядоченности.

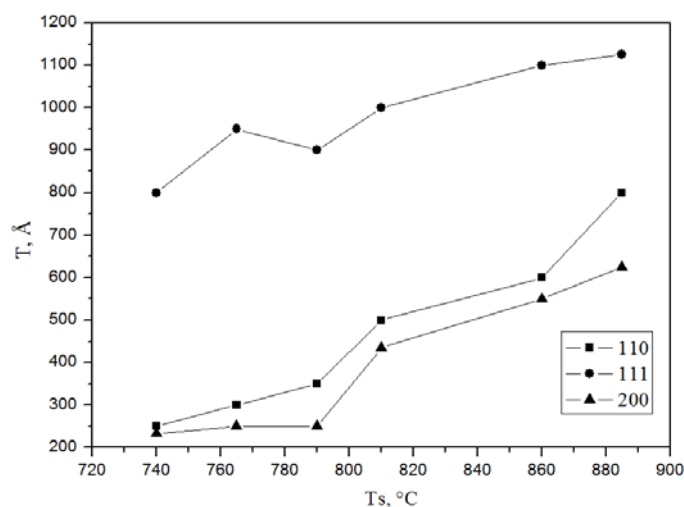


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов пленок BST от температуры осаждения

На рис. 4 представлены значения управляемости n , коммутационного фактора качества q (рис. 4А) и диэлектрические потери (рис. 4Б) планарных конденсаторов на основе BST пленок, осажденных при различных температурах подложки. Наилучшей управляемостью обладает конденсатор с $T_s = 810^\circ\text{C}$, что определяется компонентным составом данного образца (см. Рис. 2Б). Однако данный образец обладает достаточно высоким уровнем потерь ($\tan\delta \sim 0.02$), что негативно влияет на фактор качества ($q = 985$). Условиям, удовлетворяющим СВЧ применениям ($q > 1000$) [3], отвечают образцы, сформированные при температурах выше 850°C , обладающие меньшей управляемостью, но и лучшими потерями, что связано с уменьшением концентрации бария. Низкая управляемость для пленок, полученных при температурах менее 800°C , связана с наличием примесных фаз, не обладающих диэлектрической нелинейностью.

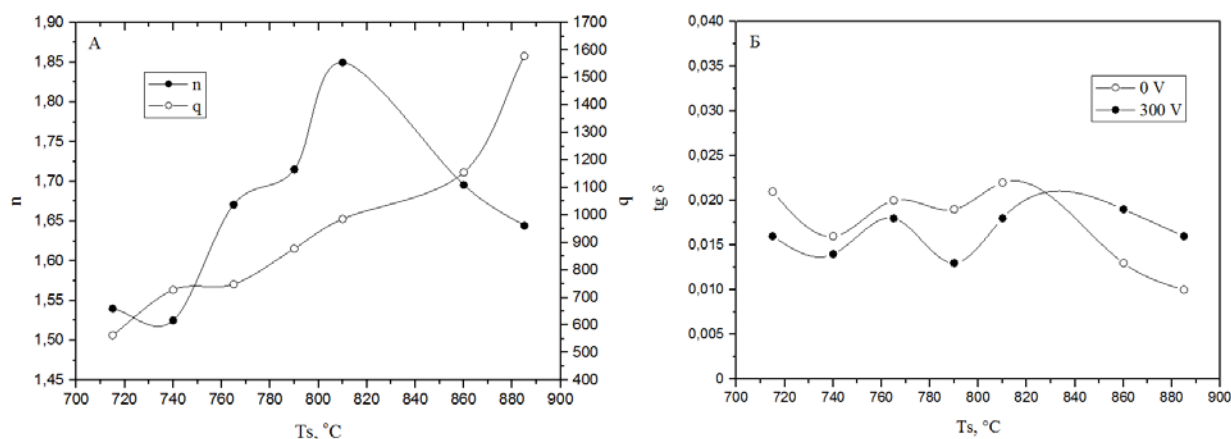


Рис. 4. Значения управляемости n и коммутационного фактора качества q для различных температур осаждения (А); Диэлектрические потери конденсаторов различных образцов на частоте 1.5 ГГц (Б)

Проведенные исследования показали, что существует значительное влияние температуры осаждения на фазовый и компонентный состав, а также на параметр решетки BST пленок. Таким образом, изменение температуры осаждения позволяет управлять

структурными свойствами получаемых пленок, что в свою очередь ведет к изменению электрофизических характеристик устройств на их основе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов №16-29-05147 офи_м и 16-08-00808 А.

Библиографический список

1. M.W. Cole, C.V. Weiss, E. Ngo, S. Hirsch, L.A. Coryell, S.P. Alpay Microwave dielectric properties of graded barium strontium titanate films, *Applied Physics Letters*, 2008, V. 92, 182 906.
2. L. Yang, F. Ponche, G. Wang, D. Remiens, J.-F. Legier, D. Chateigner, X. Dong Microwave properties of epitaxial (111)-oriented $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films on Al_2O_3 (0001) up to 40 GHz, *Applied Physics Letters*, V. 97, 162 909.
3. О.Г. Вендик Сегнетоэлектрики находят свою «нишу» среди управляющих устройств СВЧ, *Физика твердого тела*, 2009, т. 51, вып. 7 – С. 1441-1445.
4. А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с Mg-содержащей добавкой, *Журнал технической физики*, 2012, том 82, выпуск 6 – С. 53-57.
5. О.Ю. Буслов, В.Н. Кейс, А.Б. Козырев, И.В. Котельников, П.В. Кулик Интегральные сегнетоэлектрические фазовращатели миллиметрового диапазона длин волн на основе периодических структур, *Журнал технической физики*, 2005, т. 75, вып. 9 – С.89-94.
6. А.Б. Козырев, А.В. Иванов, О.И. Солдатенков, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов, С.Ю. Айгунова 60 GHz фазовращатель на основе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ сегнетоэлектрической пленки, *Письма в журнал технической физики*, 2001, т. 27, вып. 24 – С.16-21.
7. А.Б. Козырев, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов Волноводно-щелевой 60 GHz фазовращатель на основе $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ сегнетоэлектрической пленки, *Письма в журнал технической физики*, 2002, т. 28, вып. 6 – С.51-56.
8. A.P. Barranco Relaxor Behavior advances in ferroelectric ceramics, *Advances in Ferroelectrics*, 2012 – P. 532.
9. 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, *Физика твердого тела*, 2015, т.57, вып. 3 – С.540-544.
10. Ю.Я. Томашпольский, Г.Л. Платонов Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов. *Металлургия*, Москва, 1978, 200 с.