

**Тумаркин А.В.¹, Потешкина А.А.², Уваренкова Ю.А.³, Иванова В.И.³,
Разумов С.В.¹, Гагарин А.Г.¹, Чернявский А.М.¹, Ялымов Н.А.¹**

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический

университет «ЛЭТИ»

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт

³АО «НИИ «Феррит-Домен»»

Структура и свойства тонких пленок титаната-цирконата бария и титаната-станната бария для сверхвысокочастотных применений

Тонкие пленки сегнетоэлектрических твердых растворов $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ и $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ выращены методом ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней на подложке Pt/r-срез лейкосапфира Al_2O_3 . Исследованы структурные и высокочастотные диэлектрические свойства полученных пленок, выявлена высокая управляемость диэлектрической проницаемости тонких слоев под действием приложенного электрического поля при приемлемых для сверхвысокочастотных применений диэлектрических потерях.

Сегнетоэлектрические материалы обладают аномально высокой нелинейностью диэлектрических свойств (зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля), что делает их чрезвычайно привлекательными для использования в сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике [1].

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков наиболее привлекательны для использования на СВЧ оксидные материалы типа перовскита. Важная особенность таких сегнетоэлектриков – это способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Наиболее исследованными сегнетоэлектрическими материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST). На базе BST пленок реализованы лабораторные макеты сверхвысокочастотных варикондов, фазовращателей, линий задержки и перестраиваемых фильтров [2,3]. Однако, несмотря на большое количество усилий, технология BST СВЧ устройств не выходит за пределы исследовательских лабораторий. Слабыми сторонами материала по-прежнему остаются сильная зависимость свойств от температуры (высокие значения температурного коэффициента диэлектрической проницаемости), СВЧ потери, медленная релаксация емкости.

Вместе с тем, существует ряд материалов, потенциально более перспективных для использования на СВЧ по сравнению с BST, но мало исследованных с этой точки зрения.

Это твердые растворы титанатов-цирконатов и титанатов-станнатов бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BSnT). В твердых растворах этих материалов в зависимости от концентрации компонентов величина диэлектрической проницаемости в максимуме достигает значительных величин $(2\div 3)\cdot 10^4$. Исследование тонких пленок BZT и BSnT в составе управляемых электрическим полем элементов показало, что они характеризуются достаточно высокой диэлектрической нелинейностью и низкими значениями диэлектрических потерь (1-4%) и, наряду с пленками BST, рассматриваются как перспективные материалы для СВЧ-электроники в качестве элементов СВЧ-фильтров, линий задержки, управляемых полем конденсаторов с переменной емкостью и т.д. Предполагается, что близость ионных радиусов атомов Zr, Sn и Ti позволяет формировать более плотную (и потому более качественную) кристаллическую решетку с меньшей концентрацией точечных дефектов. Важным преимуществом твердых растворов BZT и BSnT перед BST являются меньшие величины диэлектрической релаксации и меньшие значения токов утечки, а также возможность их использования при приложении больших полей смещения [4]. Следует отметить, что сегодня в большинстве работ приводятся экспериментальные данные по диэлектрическим потерям в емкостных структурах ($\tan \delta$) в частотном диапазоне 1 кГц – 1 МГц ($\tan \delta$ лежит в диапазоне 0,02÷0,05 для разных образцов). Эти данные не позволяют сделать вывод о применимости полученных пленок в СВЧ диапазоне.

Задачей настоящей работы являлось формирование керамических образцов BZT и BSnT, осаждение тонких слоев и исследование их структуры и высокочастотных диэлектрических свойств с целью применения в составе нелинейных элементов сверхвысокочастотного диапазона.

Формирование мишеней проводилось по одностадийной технологии [5] непосредственно из смеси химически чистых окислов и углекислых солей TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , $BaCO_3$ с содержанием основного вещества 99,9%.

Исходные компоненты в необходимых количествах смешивались в этиловом спирте в шаровой мельнице, футерованной полиуретаном или корундовой плиткой с мелющими телами из оксида алюминия. Одновременно со смешением происходило измельчение и помол смеси. При получении керамики использовался диоксид титана в кристаллической модификации анатаза, имеющего большую дисперсность порошка, чем модификация рутила. Двуокись циркония и олова подвергались предварительному измельчению в воде в течение 20-24 часов. Средний размер измельченных частиц сырья не превышал 0,8 мкм. Мелкодисперсное сырье позволяет ускорить протекание твердофазных реакций и снизить температуру синтеза.

По завершению смешения состав высушивался при температуре $T < 100^\circ C$ в течение 3-5 часов, протирался через сито 09 и подвергался синтезу в алундовых тиглях при температуре $1250^\circ C$ в течение 6 часов. Во время синтеза происходил ряд физико-химических превращений, сопровождавшихся усадкой шихты: разложение солей с выделением углекислого газа и реакция в твердой фазе заданного состава. Синтезированная шихта проходила второй мокрый помол, аналогичный первому, сушку и просеивание.

Пресспорошок готовился с использованием в качестве связующего вещества водяного раствора метилцеллюлозы в количестве 15-18%. Образцы в виде дисков диаметром 90 мм и высотой 7-8 мм изготавливались одноосным прессованием при удельном давлении 1 т/см². Спекание проходило в электронах камерного типа в атмосфере кислорода при температуре 1330-1400°C в течение 4-8 часов.

Тонкие плёнки BZT и BSnT были получены радиочастотным магнетронным распылением керамических мишеней состава BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ и BaSn_{0.5}Ti_{0.5}O₃, соответственно. Распыление проводилось в кислородной атмосфере при давлении 2 Па на подложку Pt/Ti/Al₂O₃ (r-среэ). Температура подложки поддерживалась на уровне 850°C. Толщина плёнок составляла порядка 500 нм. Для исследования диэлектрических свойств на поверхность плёнок были нанесены медные электроды с адгезионным подслоем хрома. Геометрия электродов соответствовала конструкции плоскопараллельного конденсатора «металл-диэлектрик-металл».

Фазовый анализ сформированных плёнок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, микроструктура и морфология поверхности – с помощью атомно-силового микроскопа «Смена». Диэлектрические свойства образцов измерялись при частоте 1.5 ГГц при комнатной температуре. Напряжение смещения, прикладываемое к конденсаторам, изменялось в диапазоне ±20 В, что соответствовало напряжённости поля в сегнетоэлектрической плёнке E≈±40 В/мкм. Температурные зависимости ёмкости образцов измерялись на частоте в 1 МГц, в температурном диапазоне 100 – 350 К.

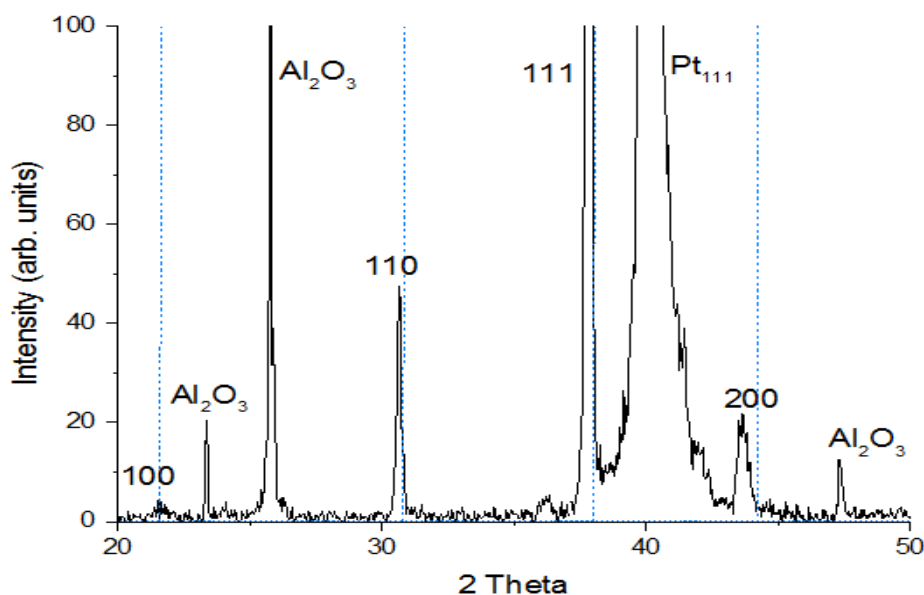


Рисунок 1. Рентгенограмма образца BZT, осажденного при температуре подложки 850°C, штриховыми линиями указаны эталонные пики.

Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки BZT, осажденной при температуре подложки 850°C, свидетельствует о хорошо сформированной поликристаллической перовскитной структуре (рис. 1). Пленки характеризуются ярко выраженной (111) текстурой роста, кубический параметр решетки составляет «a» = 0,4120 нм. Исходя из фазовой диаграммы для керамических твердых растворов (1-x) BaTiO₃ – x BaZrO₃ и закона

Вегарда, состав полученной пленки соответствует $x = 0,60$ и, т.о., оказывается сдвинутым относительно состава мишени на $\approx 10\%$ в сторону цирконата бария. Этот эффект можно объяснить двумя причинами: во-первых, разницей в температурных коэффициентах расширения подложки и плёнки, что приводит к формированию растягивающих напряжений и, следовательно, к изменению постоянной решётки; во-вторых, различием в атомных весах атомов титана и циркония. Zr вдвое тяжелее Ti и, т.о., атомы титана сильнее рассеиваются в кислородной газовой среде, что ведет к увеличению доли циркония в плёнке.

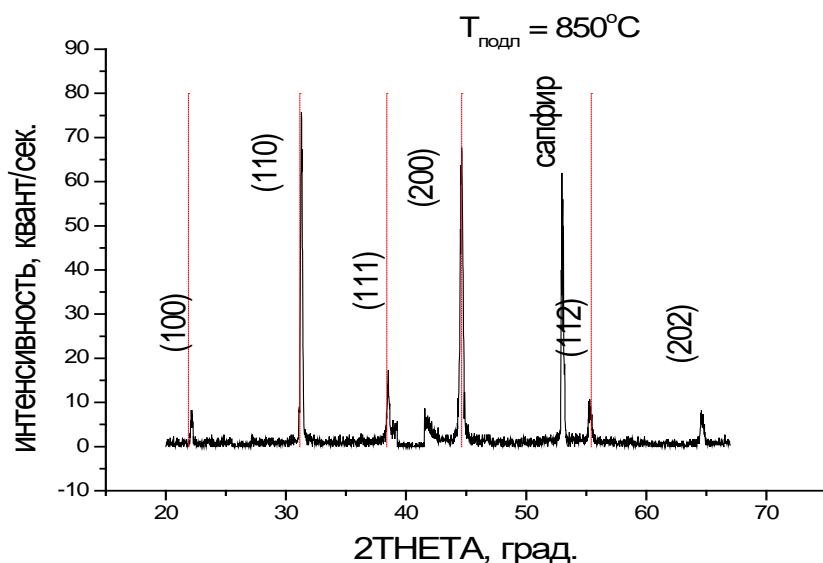


Рисунок 2. Рентгенограмма образца BSnT, осажденного при температуре подложки 850°C , штриховыми линиями указаны эталонные пики.

Пленки BSnT, осажденные при температуре 850°C , имеют хорошую перовскитную структуру с преимущественной (110) текстурой роста и отсутствием примесных фаз. Значение постоянной решетки составляет 0.40469 нм, что соответствует составу $\text{BaSn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$, т.е. пленка обеднена оловом по сравнению с мишенью. Вероятной причиной этого может быть реиспарение комплексов SnO с поверхности подложки при высоких температурах осаждения.

Согласно данным АСМ, поверхность пленок BSnT и BZT демонстрирует рельеф с зернами размера $100\text{-}300$ нм, шероховатость поверхности примерно $10\text{-}20$ нм.

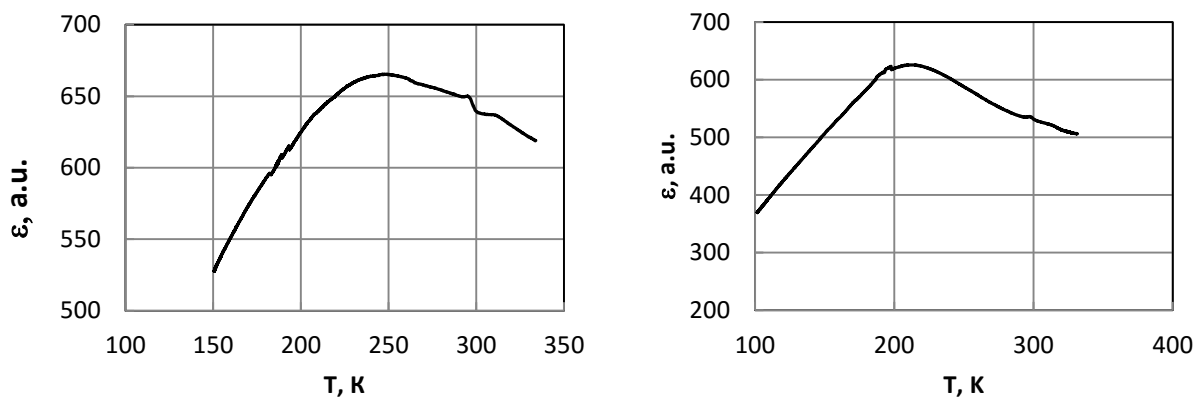


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок BZT и BSnT на частоте 1 МГц.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок BZT и BSnT (рис. 3) демонстрируют сильное размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов в плёнках. Температура максимума для BZT пленки составляет 250 К, для BSnT – 210 К, что соответствует компонентным составам, оцененным методом рентгеноструктурного анализа.

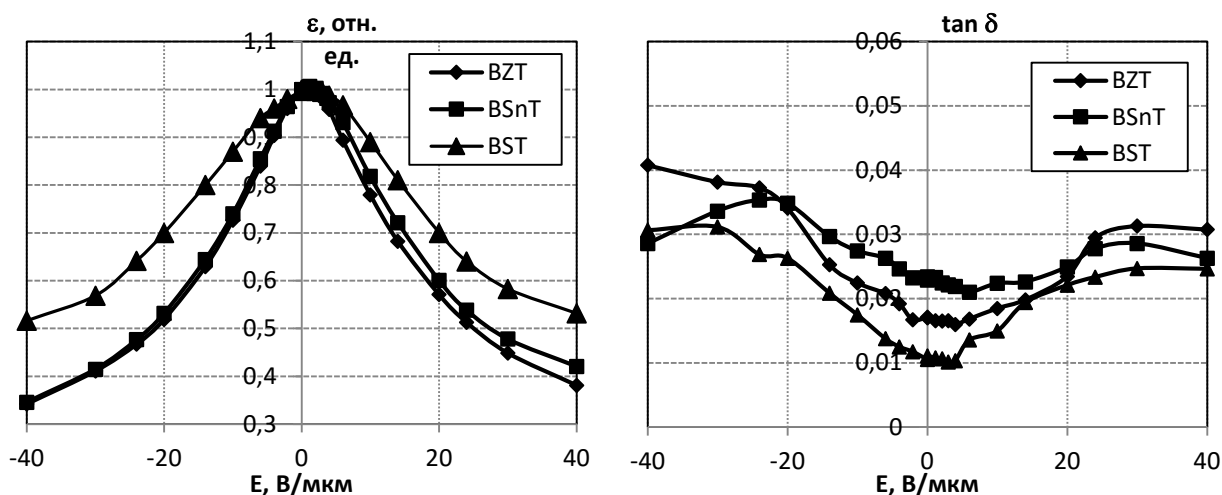


Рисунок 4. Реверсивные зависимости диэлектрических свойств образцов BZT и BSnT на частоте 1.5 ГГц в сравнении с типичными характеристиками для BST пленок.

На рис. 4 приведены сравнительные зависимости диэлектрической проницаемости, нормированной на максимальное значение, емкостных структур на основе пленок, BZT, BSnT и BST от приложенного управляющего поля на частоте 1.5 ГГц. На графике хорошо виден выигрыш в диэлектрической нелинейности емкостных структур на основе пленок BZT и BSnT (управляемость, оцененная как отношение емкостей при нулевом и максимальном приложенном поле, достигает 3) по сравнению с BST пленкой, полученной в стандартном технологическом режиме. При этом диэлектрические потери материалов находятся на приемлемом для СВЧ применений уровне (см. рис. 4б).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 16-07-00617 А.

Библиографический список

1. Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики находят свою «нишу» среди управляющих устройств СВЧ; Физика твердого тела 2009, том 51, вып. 7, С. 156-160.
2. S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, A.G. Gagarin, M.V. Sysa, M.M. Gaidukov, P.V. Mironenko, A.V. Zemtsov Microwave Properties of Thin BSTO Films Based Varactors for High Frequency Applications Integrated Ferroelectrics, 2003 Vol.55. P.871-876
3. Weicheng Zhu, Jinrong Cheng, Shengwen Yu, Jia Gong, and Zhongyan Meng Enhanced tunable properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using MgO buffer layers Appl. Phys. Lett. 2007, Vol.90, P. 65-69
4. S. Hoffmann, R.M. Waser Integrated Ferroelectrics 1997, V. 17, P. 141-152.
5. Иванов Д.М., Лукьянова Н.А., Иванова В.И., Высокочастотная керамика для приборов СВЧ диапазона Петербургский журнал электроники 2012, Вып. 1(70), С. 18-23.