

Тумаркин А.В., Гагарин А.Г., Злыгостов М.В.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

Новые сегнетоэлектрические материалы для сверхвысокочастотных применений

Проведено исследование начальных стадий роста, структурных и диэлектрических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната бария и станната-титаната бария. Были определены диапазоны температур, разделяющие механизм поверхностной диффузии осаждаемых атомов от диффузии через газовую фазу при росте многокомпонентных пленок. Показано, что при увеличении температуры подложки с 750 до 850 °С в пленках происходит смена ориентаций роста. Выявлена высокая управляемость емкости тонких слоев под действием приложенного электрического поля при приемлемых для сверхвысокочастотных применений диэлектрических потерях.

Ключевые слова: цирконат-титанат бария, станнат-титанат бария, высокочастотное магнетронное распыление, Резерфордское обратное рассеяние, рентгеновская дифрактометрия.

Сегнетоэлектрические материалы обладают зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля, что делает их привлекательными для использования в сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике. Наиболее исследованными материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) [1].

Вместе с тем, существует ряд материалов, потенциально перспективных для использования на СВЧ по сравнению с BST, но мало исследованных с этой точки зрения. Твердые растворы цирконата-титаната бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и станната-титаната бария $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BSnT) [2-3] в значительной степени являются аналогами хорошо исследованных твердых растворов BST. Интерес к этим соединениям определяется: а) высокими значениями диэлектрической проницаемости при комнатной температуре (в области концентраций $x \approx 0.1$), что делает их практически значимыми для создания высокоемких конденсаторов и накопителей энергии; б) высокой диэлектрической нелинейностью (при $x \leq 0.3$) и низкими диэлектрическими потерями, что перспективно для СВЧ применений [4]. С экологической точки зрения преимуществом является то, что материалы относятся к группе безсвинцовых соединений.

В данной работе исследуются начальные стадии роста пленок BZT и BSnT, их структурные и диэлектрические свойства. Для анализа начальных стадий пленки осаждались методом ионно-плазменного распыления керамических мишеней состава $BaZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ и $BaSn_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ на подложках сапфира Al_2O_3 (r-срез) в кислороде в течение 60 с, что соответствует островковой стадии формирования покрытия [5]. Температура подложек менялась в диапазоне 700–880 °С. Выбор состава распыляемых мишеней с высоким содержанием атомов циркония и олова ($x = 0.5$) связан с необходимостью получения тонких пленок в параэлектрическом состоянии с низкими значениями диэлектрических потерь на СВЧ. Для анализа структурных свойств осаждение пленок проводилось в кислородной среде (2 Па) на подложки с Pt электродами. Толщина слоев

составила ≈ 500 нм.

Структура островковых пленок исследовалась методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), являющимся модификацией метода Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и отличающимся от последнего диапазоном энергий ионов зондирующего пучка (единицы, десятки МэВ в РОР и десятки — сотни кэВ в РИСЭ). Путем сопоставления экспериментально измеренных и расчетных спектров определялись состав пленок, их толщина (высота островков h), а также степень покрытия подложки пленкой C .

Для пленок VZT соотношение компонентов $Ba/(Zr+Ti)$ уменьшается от 0.92 до 0.8 при изменении температуры от 700 до 880°C. Таким образом, во всем исследуемом диапазоне в пленках наблюдается недостаток тяжелого компонента Ba, что связано с повышенной летучестью комплексов Ba-O [6]. Изменение температуры в диапазоне 700–880°C не приводит к изменению толщин пленок на покрытых участках поверхности подложки ($h \approx 3.7$ нм) и степени покрытия пленкой подложки ($C \approx 25\%$). Треугольная форма пиков с затянутым низкоэнергетическим фронтом в спектре обратно рассеянных ионов, представленном на рис. 1, свидетельствует о пирамидальной форме островков VZT на поверхности сапфира. Исходя из сравнительно большой высоты островков и малой занимаемой ими площади, можно сделать вывод о преобладании в исследуемом температурном диапазоне механизма массопереноса через газовую фазу, определяющего островковый тип роста [7].

Спектры образцов $(BaTi_xZr_{1-x}O_3/Al_2O_3)$

He^+ , 227 keV, ESA

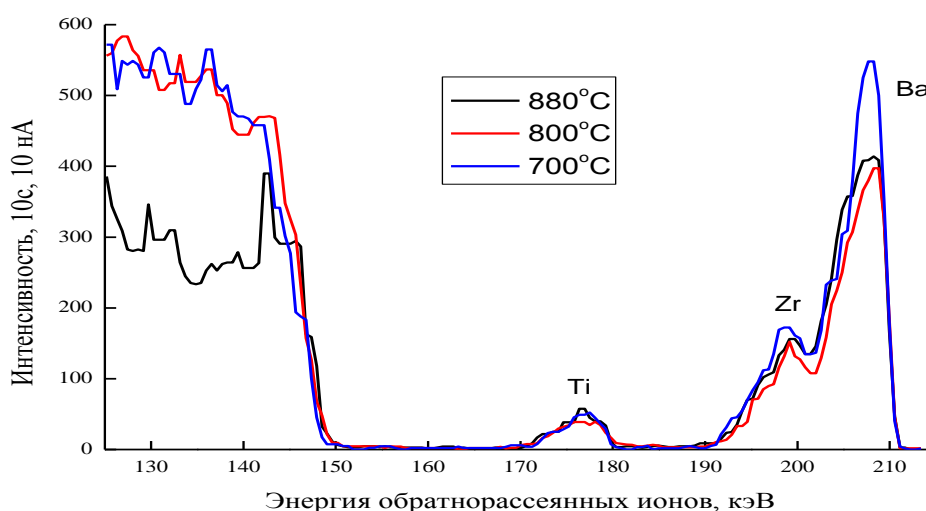


Рис. 1. Спектры обратно рассеянных ионов He^+ от островковых пленок VZT

Экспериментальные исследования начальных стадий VSnT пленок (рис. 2) в температурном диапазоне 700–800°C показали, что при увеличении температуры осаждения до 880°C отношение $Ba/(Sn+Ti)$ возрастает до значения 1.67, т.е. пленка оказывается обогащенной Ba и обедненной Sn (стехиометрический коэффициент x в твердом растворе $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ составил 0.33 по сравнению с распыляемой мишенью состава $x = 0.5$). Вероятной причиной этого факта является интенсивное реиспарение летучих комплексов Sn-O с поверхности подложки. При уменьшении температуры подложки наблюдается одновременное увеличение степени покрытия пленкой подложки и

уменьшение высоты островков, что говорит о смене механизма роста пленки. Так, для температуры 880°C h составляет 5 нм (степень покрытия 32%), в то время как для температуры 700°C этот параметр равен 2.6 нм (степень покрытия 60%). В области низких температур площадь островков растет быстрее, чем их высота, что свидетельствует о поверхностной диффузии адатомов и латеральному росту островков. При температуре ~800°C происходит смена механизма массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, когда диффундирующие в приповерхностном газовом слое атомы присоединяются преимущественно к верхней части островков. В этом случае наблюдается тенденция роста островка в высоту, для которой характерна минимальная степень покрытия пленкой подложки [5].

Спектры образцов ($\text{BaTi}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)

He^+ , 227 keV, ESA

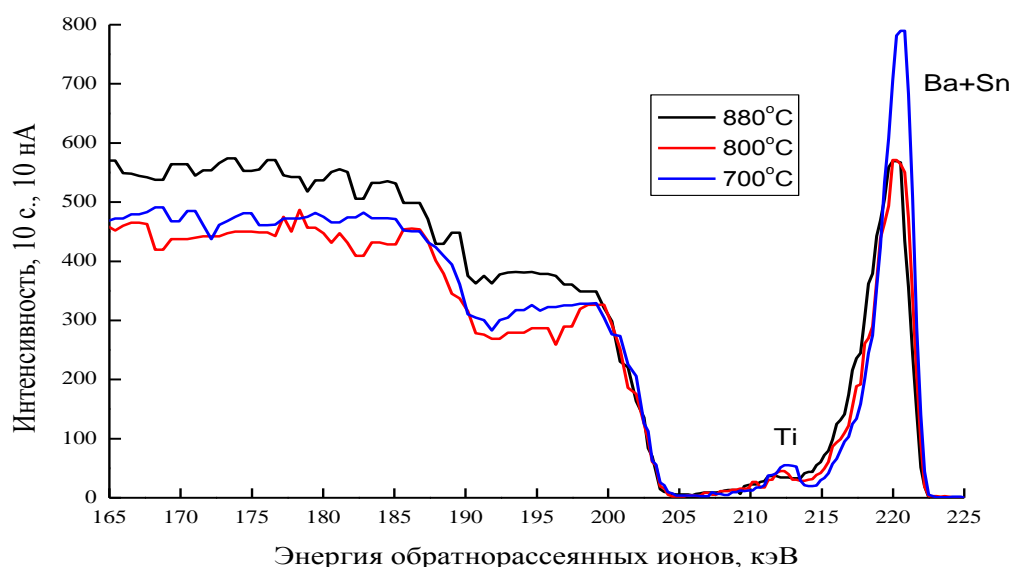


Рис. 2. Спектры обратно рассеянных ионов He^+ от островковых пленок BSnT

Фазовый анализ сформированных BZT и BSnT пленок, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, показал, что выше 700°C кристаллизуются поликристаллические слои со структурой перовскита. Обнаружено, что с ростом температуры подложки изменялась их ростовая текстура. В пленках BSnT увеличение температуры подложки на 100°C (с 750 до 850°C) приводило к замене $\langle 100 \rangle$ - на $\langle 110 \rangle$ -текстуру (рис. 3), а в пленках BZT при 850°C смена ростовой ориентации происходила в пользу $\langle 111 \rangle$ -текстуры. Исследование микроструктуры (REM EVO-40 и Ntegra NT-MDT) показало, что поперечный размер зерен варьируется в диапазоне 100-300 нм, а шероховатость слоев не превышает величину 20-30 нм.

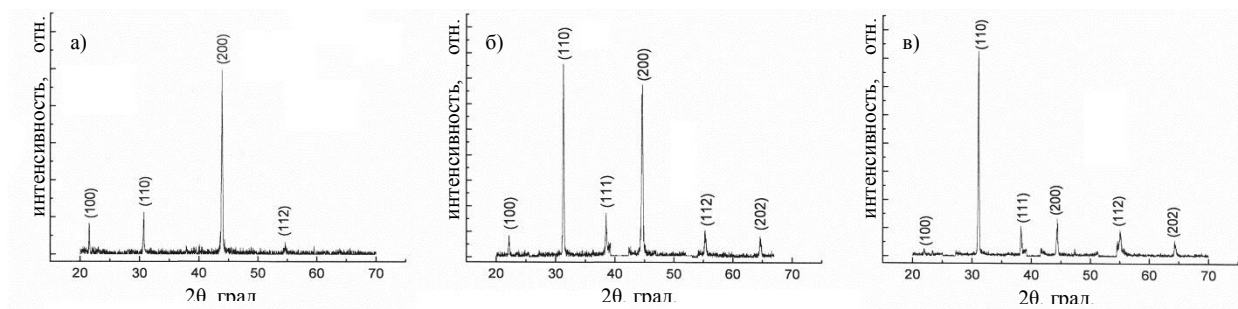


Рис. 3. Рентгенограмма (θ - 2θ) тонких пленок BSnT, сформированных при температурах: а) 750 °C а) 800 °C а) 850 °C

Изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости выявило сильное размытие максимума сегнетоэлектрического фазового перехода, что связывается с действием механических напряжений со стороны подложки. Измерения диэлектрической нелинейности и потерь, проведенные при комнатной температуре, показали их практически полную идентичность для BZT и BSnT слоев и выявили а) отсутствие дисперсии диэлектрической проницаемости; б) устойчивость к воздействию сильных смещающих полей; в) высокие значения диэлектрической нелинейности (управляемости), превышающие аналогичные показатели для BST слоев (рис. 4); г) приемлемые значения диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне (1.5 ГГц).

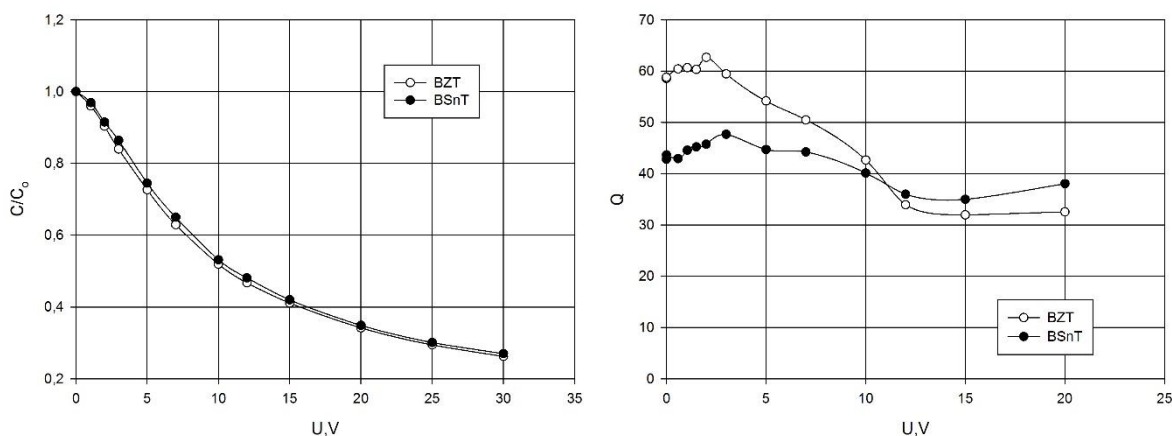


Рис. 4. Зависимости относительной емкости и добротности тонких пленок BSnT (BZT) от величины приложенного смещающего напряжения, частота измерения – 1.5 ГГц

Сравнение диэлектрической нелинейности в зависимости от ориентации ростовой текстуры тонких слоев показало, что наилучшая управляемость была обнаружена в пленках с ростовой <100>-текстурой. При величине смещающего напряжения величина управляемости достигала значений, близких к 4.

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

Библиографический список

1. J. F. Scott Applications of Modern Ferroelectrics // Science.2007. Vol.315. P.954-998.
2. S. J. Wang, S. Miao, I. M. Reaney, M. O. Lai, and L. Lu Enhanced tunable and pyroelectric properties of $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ thin films with $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ buffer layers // Appl. Phys. Lett. 2010. 96. 082901
3. TanmoyMaiti, R. Guo, A. S. Bhalla Evaluation of Experimental Resume of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ with Perspective to Ferroelectric Relaxor Family: An Overview // Ferroelectrics.2011. 425:1.pp. 4-26.
4. Tumarkin A., Stozharov V., Altynnikov et. al // Integr. Ferr., 173, 1343 (2016).

5. А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров. Исследование начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция методом рассеяния ионов средних энергий // ФТТ. 2010. Т. 52 № 12. С. 2397-2340.

6. 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. Т. 3 С. 540-546.

7. А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, В.В. Афросимов, А.А. Одинец Влияние температуры подложки на начальные стадии роста пленок титаната бария-стронция на сапфире // ФТТ. 2016. Т. 58 № 2 С. 354-359.