

**Одинец А.А., Тумаркин А.В., Злыгостов М.В.,
Сапего Е.Н.**

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»*

Проектирование эпитаксиального роста сегнетоэлектриков на несогласованных подложках

Представлены результаты проектирования эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрических пленок на несогласованных подложках. Доменный эпитаксиальный рост предполагает согласование плоскостей решетки пленки и подложки, имеющих схожую структуру, путем сопоставления доменов. Варьирование компонентного состава твердых растворов сегнетоэлектриков позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования с подложкой, что обеспечивает возможность доменного эпитаксиального роста. Таким образом, можно спроектировать эпитаксиальный рост пленок различных твердых растворов на монокристаллических подложках.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, титанат бария-стронция, эпитаксия.

Проблема ориентированного гетероэпитаксиального роста пленок на несогласованных подложках является одной из самых актуальных на сегодняшний день, так как перспективные материалы электроники часто плохо согласуются с традиционными монокристаллическими подложками. Одним из способов решения проблемы представляется метод доменного согласования. [1,2] Данный метод позволяет эпитаксиально выращивать пленки даже с большими несоответствиями параметров кристаллических решеток между пленкой и подложкой, если они обладают сходной симметрией кристалла. Доменное согласование заключается в сопоставлении структурных доменов, которые соответствуют кратным значениям межплоскостных параметров пленки и подложки.

В опубликованных источниках [1,2] гетероэпитаксиальный рост с доменным соответствием реализован для 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 [2]. Необходимо отметить, что линейное сопоставление доменов пленки и подложки, как предложено в данных исследованиях, не обеспечивает полного согласования, т.е. в рассматриваемом направлении остается размерное несоответствие, вызванные неидеальным совпадением доменов.

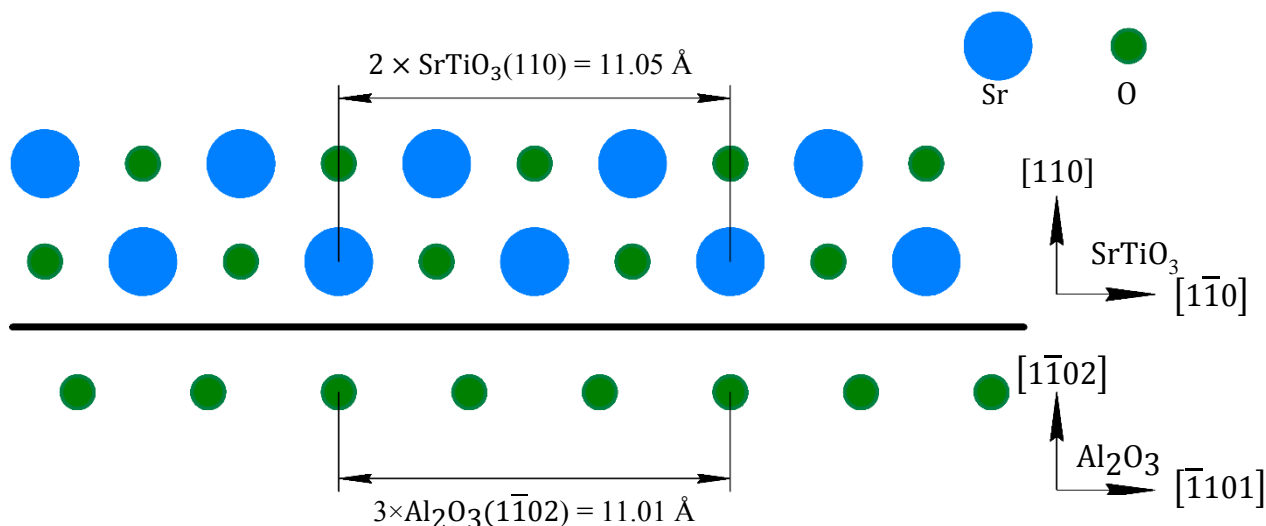


Рис. 1. Сопоставление атомов растущей пленки BSTO и подложки сапфира.

Как представлено на рисунке 1, при сопоставлении домена из двух межплоскостных расстояний $[1\bar{1}0]$ SrTiO_3 и домена из трех межплоскостных расстояний $[\bar{1}101]$ Al_2O_3 , остается размерное несоответствие, в результате которого межплоскостное расстояние в пленке титаната стронция будет уменьшено подложкой так, чтобы домены совпадали. Таким образом, остаточное размерное несоответствие будет компенсироваться решеткой в двух других оставшихся направлениях трансляционных векторов по модели Ван дер Мерве так, что объем элементарной ячейки сохранится неизменным [3]. Необходимо отметить то, что подложка оказывает влияние на межплоскостное расстояние в направлении сразу двух трансляционных векторов, что не учтено в работах [1,2]. Согласно предыдущим исследованиям [4] представляется возможным добиться компенсации остаточных несоответствий в плоскости подложки между двумя трансляционными векторами так, что межплоскостные расстояния по третьему трансляционному вектору и объем элементарной ячейки останутся неизменными [3]. Вынужденная деформация пленки обеспечивает сопряжение ее кристаллического домена с доменом подложки.

Тем не менее слишком большие механические напряжения в элементарных ячейках являются дефектом кристаллической структуры, снижающим электрофизические характеристики [5], что накладывает ряд ограничений на проектирование (моделирование). Подход, предложенный в нашей работе, предполагает использование особенности многокомпонентных сегнетоэлектриков образовывать твердые растворы. Тогда варьированием состава можно изменять параметры кристаллической решетки материала и сопоставить домены пленок твердого раствора различного компонентного состава с различными подложками так, чтобы компенсация остаточных несоответствий происходила в плоскости подложки, а их величина была как можно меньше, что позволит провести расчет наиболее вероятных ориентаций роста гетероструктур. Упоминания о подобном методе согласования в современной литературе не обнаружены.

В качестве пленок твердых растворов для моделирования использовались сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрической группы: цирконат-титанат бария и титанат бария-стронция. В качестве подложек использовались актуальные для СВЧ техники сапфир (г-срез) и 6H карбид кремния (0001).

Цирконат бария является перовскитом с одним из самых больших параметров решетки – $4,193 \text{ \AA}$ при комнатной температуре [6-8]. Титанат бария образует с цирконатом бария твердый раствор, параметры решетки которого изменяются по закону Vegarda от $4,0086 \text{ \AA}$ (при пересчете на псевдокубическую ячейку) для чистого титаната бария

(BaTiO₃), до 4,193 Å для чистого цирконата бария (BaZrO₃). Для роста сегнетоэлектрических пленок используется г-срез сапфира, который выводит на поверхность пластины ромб со стороной ~ 5,12 Å, которую можно сопоставить с постоянной решетки ~ 3,67 Å при повороте базовой плоскости на 45° [9].

Для основных ориентаций роста перовскитных пленок (100), (110) и (111) проведено моделирование для наиболее вероятных размеров доменов и рассчитаны оптимальные составы твердого раствора BZT, для которых должен реализовываться эпитаксиальный рост с доменным соответствием. Согласно моделированию, оптимальным составом для формирования пленки с ориентацией (100) при согласовании двумерных доменов пленки и подложки 8×7/9×8 является состав BaZr_{0,83}Ti_{0,17}O₃. Результаты моделирования для основных ориентаций роста пленки перовскита на сапфире представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Оптимальные составы для ориентированного роста цирконата-титаната бария на чистом сапфире.

Ориентация	Двумерный домен в пленке	Содержание Zr в BZT, %
100	8*[001] × 7*[010]	83
	8*[001] × 9*[010]	51
	7*[001] × 9*[010]	69
	5*[110] × 5*[101]	78
	9*[110] × 9*[101]	15
	5*[110] × 4*[101]	7
	5*[110] × 9*[101]	46
110	5*[001] × 2*[110] 8*[001] × 5*[110]	69-70
	6*[001] × 2*[110] 9*[001] × 7*[110]	37-40
111	3*[112] × 5*[110]	33
	3*[112] × 7*[110]	12
	5*[112] × 7*[110]	69
	5*[112] × 5*[110]	88

Для моделирования роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция использовалась идеализированная подложка карбида кремния политипа 6H с-среза. Данный политип имеет гексагональную структуру с постоянными решетки 3,08 Å и 10,05 Å [10,11]. На поверхность с-среза выводится шестиугольник из Si со стороной 3,08 Å и атомом Si в центре, таким образом можно поделить шестиугольник на шесть равносторонних треугольников со стороной 3,08 Å. В свою очередь кубическая структура перовскита с ориентацией роста (111) тоже будет выводить на поверхность равносторонний треугольник из атомов Sr (Ba). Таким образом, моделирование роста титаната бария-стронция (111) на 6H карбиде кремния (0001) сводится к сопоставлению межплоскостных расстояний, образующих треугольник, а для ориентаций (100) и (110) к согласованию двумерных доменов. Результаты моделирования, а также оптимальные составы твердого раствора BST, для которых должен реализовываться эпитаксиальный рост с доменным соответствием, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Оптимальные составы для ориентированного роста титаната бария-стронция на карбиде кремния (0001) политипа 6H.

Ориентация	100	110	111
Содержание Ва в BST	11%	1%	18%
	49%-50%	30%	54%
	73%	54%	86%
	88%-89%	69%	68%-69%
	-	85%	93%

Согласно результатам моделирования, представляется возможным добиться эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрических пленок на несогласованных подложках. Варьирование компонентного состава твердых растворов сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрической группы позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования с подложкой, что должно обеспечивает 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 и Минобрнауки России (государственное задание № 3.3990.2017/ПЧ)

Библиографический список:

1. J. Narayana, B. C. Larson. Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth. *Journal of Applied Physics*, v. 93, No. 1, pp. 278-285 (2003).
2. P. S. Krishnaprasad, A. Aldrin, R. Fredey, 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.*, v. 117, No. 2, pp. 124102 (2015).
3. А. А. Барыбин. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. М.: Физматлит, 2006. – 424 с
4. А. А. Одинец, А. В. Тумаркин. Доменный эпитаксиальный рост сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция на сапфире. *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*, в. 5, с. 65-68 (2016).
5. О. Г. Вендик. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. М.: Советское радио, 1979. — 272 с.
6. R. C. Palash, S. B. Krupanidhi. Studies on strontium titanate barium zirconate superlattices. *Solid State Communications*, v. 143, No. 4, pp. 223-227 (2007).
7. Y. Zhao, D.J. Weidner. Thermal expansion of SrZrO₃ and BaZrO₃ perovskites. *Physics and Chemistry of Minerals* v. 18, No. 5, pp. 294-301 (1991).
8. F. Jakob. Molecular dynamics simulations of proton diffusion in yttrium doped barium zirconate. Thesis for the degree of Master of Science, 2013, — 42 p.
9. Е. Добровинская, Л. Литвинов, В. Пищак. Энциклопедия сапфира. Харьков: Институт монокристаллов, 2004. — 508 с.
10. T. Ayalew. SiC Semiconductor Devices Technology, Modeling, and Simulation. Dissertation, Vienna, University of Technology, 2004.
11. T. Maruyama, S. Naritsuka. Initial Growth Process of Carbon Nanotubes in Surface Decomposition of SiC. *InTech*, 2011.