

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

## **Структурные свойства $BaZr_xTi_{1-x}TiO_3$ и $BaSn_xTi_{1-x}TiO_3$ тонких пленок на монокристаллических подложках**

*Проведено экспериментальное исследование структурных свойств тонких пленок титаната-цирконата бария и станната-титаната бария, осажденных методом ВЧ магнетронного распыления на подложках монокристаллического сапфира  $Al_2O_3$  (r-срез) и карбида кремния SiC (6H (0001)). Определены температурные границы, при которых происходит смена преимущественной ориентации растущей пленки. Все исследованные образцы являются текстурированными, имеют структуру перовскита и относятся к кубической сингонии.*

**Ключевые слова:** цирконат-титанат бария, станнат-титанат бария, высокочастотное магнетронное распыление, рентгеновская дифрактометрия

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков наиболее привлекательны для использования в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне оксидные кристаллические материалы типа перовскита. Характерная особенность структуры кристаллов этой группы – наличие кислородного октаэдра, внутри которого располагается ион Ti или другой ион с малым ионным радиусом. Возникновение поляризации в этих материалах связано с изменением положения катионов и анионов относительно друг друга. Важная особенность таких сегнетоэлектриков – это способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. С физико-химической точки зрения наиболее перспективными сегнетоэлектрическими материалами для практических применений являются твердые растворы титанатов, цирконатов и станнатов бария и стронция. Но, если титанат бария-стронция  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) является хорошо изученным материалом [1], то твердые растворы титанатов-цирконатов бария  $BaZr_xTi_{1-x}TiO_3$  (BZT) и титанатов-станнатов бария  $BaSn_xTi_{1-x}TiO_3$  (BTS) практически не исследованы на СВЧ.

Для этих материалов в зависимости от концентрации компонентов величина диэлектрической проницаемости в максимуме достигает значительных величин  $(2\div 3) \cdot 10^4$ , что вместе с высокой диэлектрической нелинейностью и низкими диэлектрическими потерями [2] может привести к улучшению СВЧ характеристик устройств на их основе.

В работе исследовались многокомпонентные пленки BZT и BTS, полученные методом ВЧ магнетронного распыления керамических мишеней диаметром 76 мм состава  $x = 0.5$  ( $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  и  $BaSn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ ). Расстояние «мишень-подложка» составляло 2.5 см. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкодержателя в течение 30 мин с целью очистки поверхности. Осаждение проводилось на подложки чистого сапфира (r-срез) и монокристаллического карбида кремния (6-Н (0001)) в температурном диапазоне  $T_s = 700\text{-}880^\circ\text{C}$ . Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, размещенной под подложкодержателем. В качестве рабочего газа использовался кислород. Мощность разряда и давление рабочего газа

составляли 180 Вт и 2 Па, соответственно. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере чистого кислорода со скоростью 2-3°C/мин.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 на эмиссионной спектральной линии  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ). Морфология поверхности исследовались методами атомно-силовой (АСМ) микроскопии.

Для VZT образцов на сапфире с ростом температуры подложки  $T_s$  параметр кубической решетки  $a$  уменьшается, что для поликристаллических пленок свидетельствует об изменении компонентного состава твердого раствора. Пунктирной линией на рисунке 1 обозначены расчетные положения пиков для состава мишени  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ . При  $T_s = 700^\circ\text{C}$  пленка оказывается обогащена цирконием, при  $880^\circ\text{C}$  компонентный состав сдвигается в сторону состава распыляемой мишени.

При температуре осаждения  $700^\circ\text{C}$  в пленках VZT наблюдается преимущественная ориентация (100), относительная доля которой (с учетом нормировки на интенсивности порошковых образцов) составляет 83% против 12% для фазы (110). При увеличении температуры до  $800\text{--}880^\circ\text{C}$  происходит смена преимущественной ориентации на (110) и соответствующее изменение в относительном содержании фаз (92% фазы (110)).

При осаждении VZT пленок на карбид кремния во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается (100) преимущественно ориентированный рост покрытий, а также проявляется тенденция уменьшения кубического параметра решетки с ростом температуры осаждения, обусловленная изменением компонентного состава, и тенденция уменьшения ширины рентгеновских рефлексов, свидетельствующая об улучшении структуры (см. рис. 2). Наблюдаемые тенденции согласуются с результатами исследований начальных стадий роста VZT пленок на подложках сапфира и карбида кремния, полученных авторами ранее. Было показано, что при осаждении пленок VZT в используемых технологических условиях как на сапфире, так и на карбиде кремния во всем температурном диапазоне ( $700\text{--}880^\circ\text{C}$ ) на стадии зародышеобразования реализуется механизм массопереноса адатомов через газовую фазу, который определяет островковый тип роста пленок, приводящий к формированию текстурированных слоев [3].

Таким образом, при осаждении VZT слоев на подложки сапфира и карбида кремния тип подложки и температура осаждения главным образом определяют дальнейшую основную ориентацию роста пленки. Согласно данным АСМ при росте VZT на сапфире формируется крупнозернистая текстурированная пленка, со средними размерами кристаллитов  $D$  порядка 50 нм. Температура роста не оказывает значительного влияния на этот параметр. В случае роста слоя на SiC повышение температуры осаждения способствует увеличению размера кристаллитов в три раза, при температуре  $880^\circ\text{C}$  их средний размер достигает 30 нм. Известно, что на поверхности карбида кремния при нагреве в кислородной атмосфере формируется слой диоксида кремния, обладающий большим сродством с осаждаемым оксидом, чем сапфир. Наличие окисла на поверхности SiC приводит на стадии зародышеобразования к возникновению множества зародышей с малым критическим радиусом и, как следствие, к уменьшению размеров кристаллитов [4].

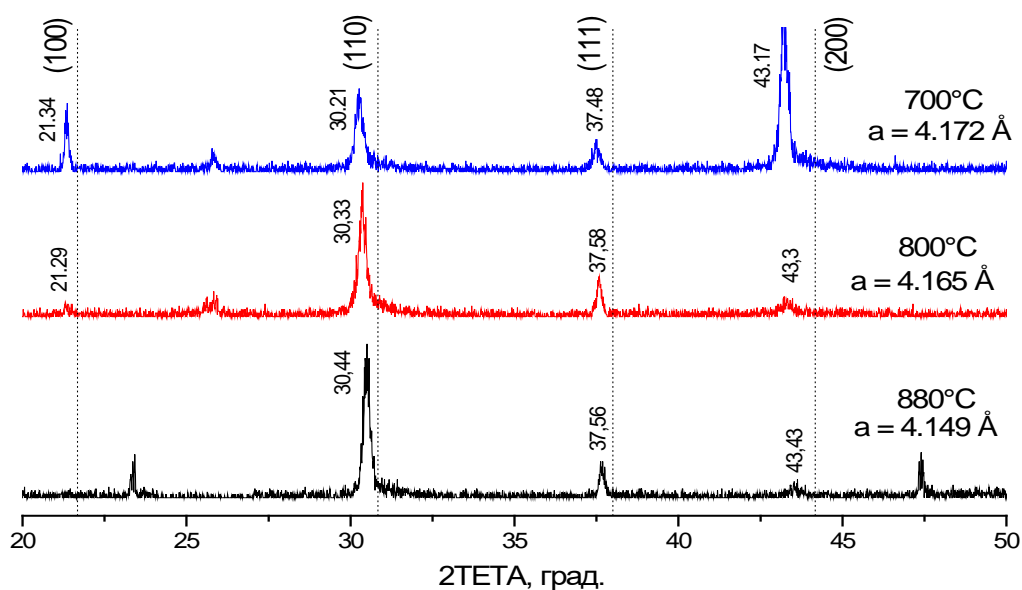


Рис. 1. Сравнительная рентгенограмма BZT образцов на подложках сапфира

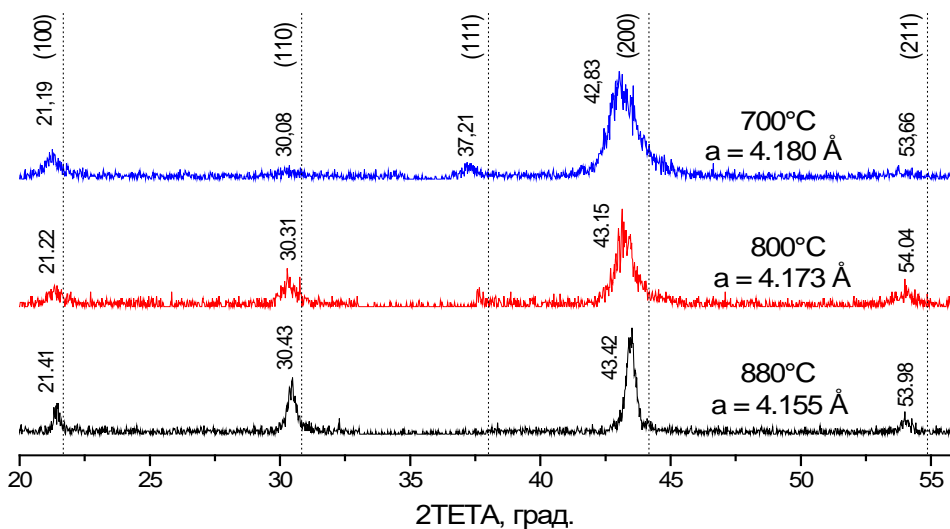


Рис. 2. Сравнительная рентгенограмма BZT образцов на подложках SiC

При осаждении BTS пленок на сапфир с ростом температуры подложки наблюдается увеличение параметра кубической решетки (см. рис 3). Пунктирной линией на рисунке обозначены расчетные положения пиков для состава распыляемой мишени. При температуре осаждения 700°C в пленках BTS наблюдается ярко выраженная преимущественная ориентация (100), которая уступает место ориентации (110) по мере увеличения  $T_s$ .

При осаждении BTS пленок на карбид кремния также наблюдается смена преимущественной ориентации с (100) на (110) по мере возрастания температуры подложки, но при этом, в отличие от сапфировой подложки, параметр элементарной ячейки уменьшается с ростом  $T_s$  (см. рис. 4).

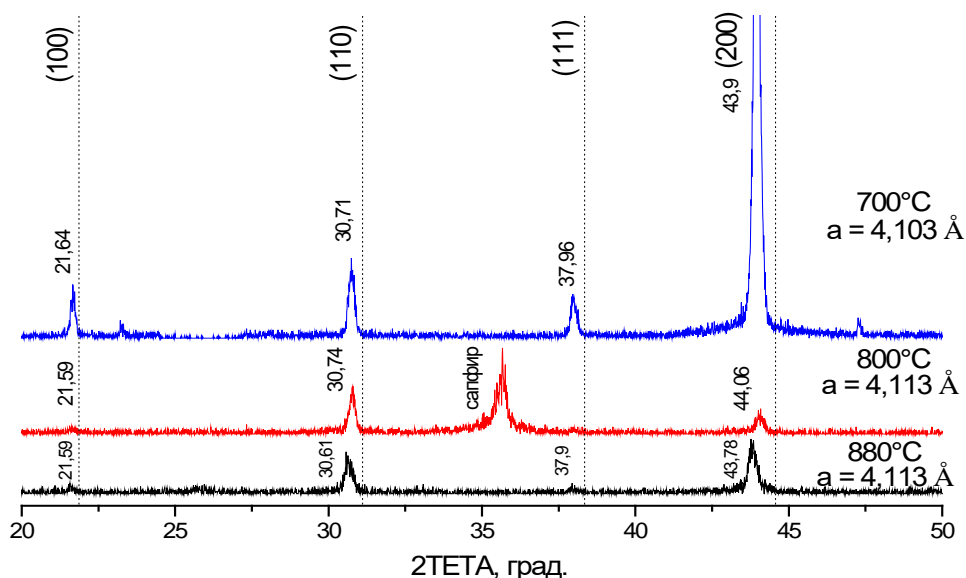


Рис. 3. Сравнительная рентгенограмма BTS образцов на подложках сапфира

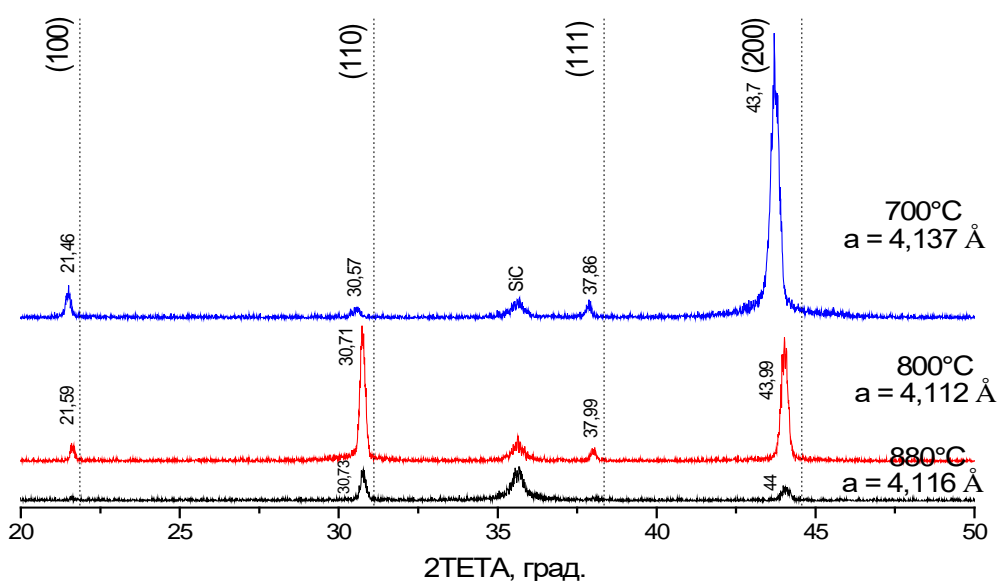


Рис. 4. Сравнительная рентгенограмма BTS образцов на карбиде кремния

Противоположные тенденции в изменении параметра ячейки с температурой могут определяться совокупностью следующих факторов. Во-первых, используемые подложки, в силу своей природы, по-разному влияют на растущий слой. Несоответствие решетки сапфира с осаждаемым слоем составляет 10%, тогда как разница решеток между присутствующим на поверхности SiC диоксидом кремния и титанатом-станнатом бария достигает 20%. В последнем случае большее несоответствие решеток приводит к образованию мелкодисперсной пленки с большим количеством дислокаций несоответствия. Во-вторых, летучесть компонентов, исходя из давления паров соответствующих элементов при температурах осаждения, уменьшается в ряду Sn, Ba, Ti, Zr, что определяет концентрации компонентов твердого раствора и, в частности, приводит

к существенному уменьшению содержания олова в пленке при повышении  $T_s$  за счет реиспарения.

Полученные результаты согласуются с результатами исследований начальных стадий роста BTS пленок [3]. Согласно ранее проведенным исследованиям, при увеличении температуры осаждения на сапфире выше  $700^\circ\text{C}$ , а на карбиде кремния выше  $800^\circ\text{C}$ , происходит смена механизмов массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, что приводит к изменению механизма роста покрытия. При высоких температурах реализуется островковый тип роста пленок, тогда как понижение  $T_s$  приводит к послойному росту. Этим объясняется выраженная (100) преимущественная ориентация пленки при  $T_s = 700^\circ\text{C}$  и текстура (110) на более высокотемпературных образцах.

По данным АСМ при росте BTS как на сапфире, так и на SiC формируется пленка со средними размерами кристаллитов порядка 50 нм. Большой размер кристаллитов приводит к уменьшению количества межзеренных границ, а соответственно и дефектов на границах зерен. Такие образцы будут обладать большей степенью упорядоченности, что приведет к улучшению электрофизических свойств структуры на базе данных пленок.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 16-07-00617 А, № 16-29-05147 офи\_м и № 18-37-00348 мол\_а.

#### Библиографический список

1. A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications // Journal of Electroceramics. 2003. Vol.11. P.5–66
2. S. J. Wang, S. Miao, I. M. Reaney, M. O. Lai, 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. А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, М.В. Злыгостов. Начальные стадии роста пленок твердых растворов титанатов, цирконатов и станнатов бария на монокристаллических подложках // Материалы XIV международной конференции «Физика диэлектриков» 29 мая – 2 июня 2017. СПб, С. 256-258.
4. А.В. Тумаркин, М.В. Злыгостов, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. Структура и диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрических тонких слоев цирконата-титаната и станната-титаната бария // Материалы XIV международной конференции «Физика диэлектриков» 29 мая – 2 июня 2017. СПб, Том 2. С. 367-368.