

## **Проектирование эпитаксиального роста титаната-цирконата бария и титаната-станната бария на подложке карбида кремния**

*Представлены результаты проектирования эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрических пленок титаната-цирконата бария и титаната-станната бария на несогласованной подложке карбида кремния (0001) политипа 6Н. 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, цирконат бария, титанат бария, станнат бария, эпитаксия

Одной из основных проблем современной микроэлектроники является проблема реализации гетероэпитаксиального роста тонких пленок на несогласованных подложках, что является ключевым фактором для минимизации дефектов и улучшения микроструктуры растущих пленок. Решение данной проблемы позволит достигнуть перспективных характеристик устройств на основе таких пленок. Одним из способов решения проблемы представляется метод доменного согласования. [1, 2] Эпитаксиальный рост с доменным соответствием заключается в сопоставлении структурных доменов, которые соответствуют кратным значениям параметров решетки пленки и подложки. В моделировании используется особенность многокомпонентных сегнетоэлектриков образовывать твердые растворы. Изменяя параметр элементарной ячеек твердых растворов можно добиться минимального рассогласования пленки с подложкой и определить оптимальный состав твердых растворов для ориентированного роста. Подробнее данный метод согласования на примере титаната бария-стронция описан в [3].

В данной работе представлены результаты моделирования гетероэпитаксиального роста сегнетоэлектрических пленок кислородно-октаэдрической группы: титаната-цирконата и титаната-станната бария на подложке карбида кремния (0001) политипа 6Н, представляющей интерес для мощных СВЧ устройств.

Цирконат бария при комнатной температуре является перовскитом с одним из самых больших параметров решетки –  $4,193 \text{ \AA}$  [4-6]. Титанат бария образует с цирконатом бария твердый раствор, параметры решетки которого изменяются по закону Vegarda от  $4,0086 \text{ \AA}$  для чистого титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ), до  $4,193 \text{ \AA}$  для чистого цирконата бария ( $\text{BaZrO}_3$ ). [3]

Данные указаны для комнатной температуры при перерасчете на псевдокубическую решетку. Для моделирования роста сегнетоэлектрических пленок использовалась идеализированная подложка карбида кремния политипа 6H с-среза. Данный политип имеет гексагональную структуру с постоянными решетки 3,08 Å и 10,05 Å [7, 8]. На поверхность с-среза выводится шестиугольник из атомов Si со стороной 3,08 Å и атомом Si в центре, таким образом можно поделить фигуру на шесть равносторонних треугольников со стороной 3,08 Å. Основными ориентациями роста перовскитных пленок являются (100), (110) и (111). Таким образом, вычисление оптимальных составов для данных ориентаций требует проведения двухмерного моделирования [3]. Как показано на рисунке 1 для основных ориентаций роста, титанат-цирконат бария в плоскости подложки имеет прямоугольные фигуры трансляции, которые представлены векторами  $[010]$  и  $[001]$ ;  $[1\bar{1}0]$  и  $[001]$ ;  $[1\bar{1}0]$  и  $[1\bar{1}2]$ . Поверхность карбида кремния (0001) также имеет два перпендикулярных вектора трансляции, которые лежат в плоскости подложки:  $[1\bar{2}10]$  с межплоскостным расстоянием 3,08 Å и  $[10\bar{1}0]$  с межплоскостным расстоянием 5,669 Å [7,8].

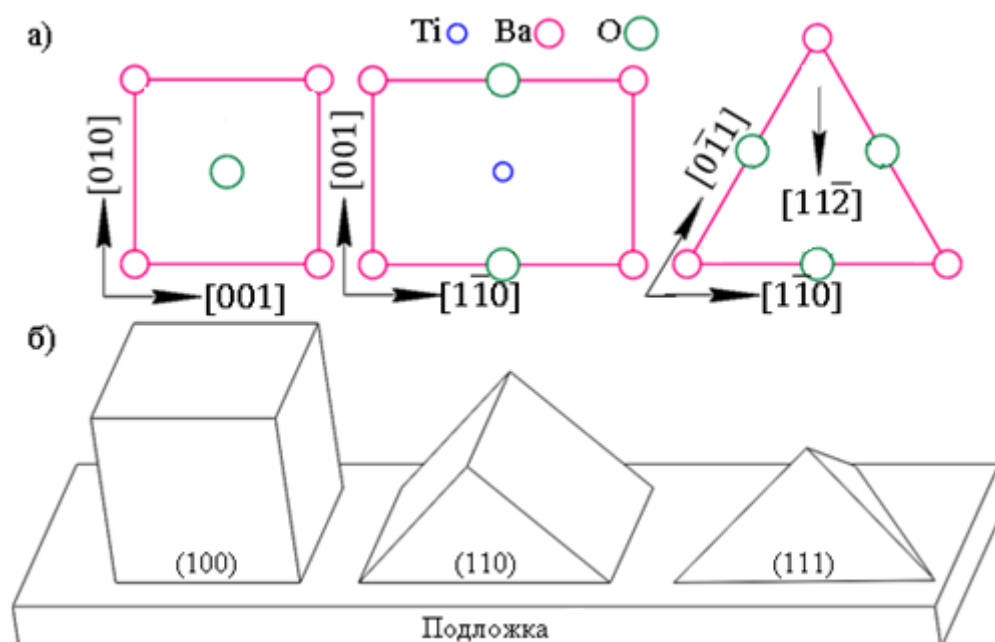


Рисунок 1. Расположение атомов в плоскости подложки (а) и основные ориентации роста перовскита (на примере BaTiO<sub>3</sub>) на подложке (б).

Линейное сопоставление доменов пленки и подложки не обеспечивает полного согласования, как правило, в рассматриваемом направлении остается размерное несоответствие, вызванные неидеальным совпадением доменов. Растущая пленка будет компенсировать данное несоответствие за счет деформации решетки в других направлениях, таким образом, что напряжения сжатия по одной оси будут скомпенсированы напряжениями растяжения по другой, так чтобы объем элементарной ячейки оставался нормальным. На рисунке 1а для ориентации (100) представлены два вектора, межплоскостные расстояния по которым необходимо согласовать для ориентированного роста. Объем элементарной ячейки перовскита будет стремиться

деформироваться так, чтобы среднее расстояние между всеми атомами в решетки оставалось, как и в ненапряженном состоянии, то есть стремиться к нормальному объему. Поскольку напряжения в направлениях  $[001]$  и  $[010]$  диктуются структурой подложки, то компенсация будет происходить по направлению  $[100]$ , перпендикулярно плоскости рисунка 1а по модели Ван дер Мерве так, что объем элементарной ячейки сохранится неизменным [9]. Необходимо отметить, что данное моделирование учитывает влияние подложки на межплоскостное расстояние в направлении сразу двух трансляционных векторов, что не учтено в работах [1, 2]. Изменяя состав твердого раствора можно добиться компенсации остаточных напряжений в плоскости подложки, так что не возникнет деформации в глубине пленки по направлению  $[100]$ . Таким образом, можно определить оптимальный состав твердого раствора. Рисунок 2 демонстрирует принцип определения оптимального состава на примере ориентации  $(100)$  для двумерного домена составленного из 3 межплоскостных расстояний по вектору  $[001]$  и 4 по вектору  $[010]$ , который согласован с двумерным доменом подложки  $4 \cdot [1\bar{2}10] \times 3 \cdot [10\bar{1}0]$ . При равенстве нормальной и напряженной ячеек происходит компенсация.

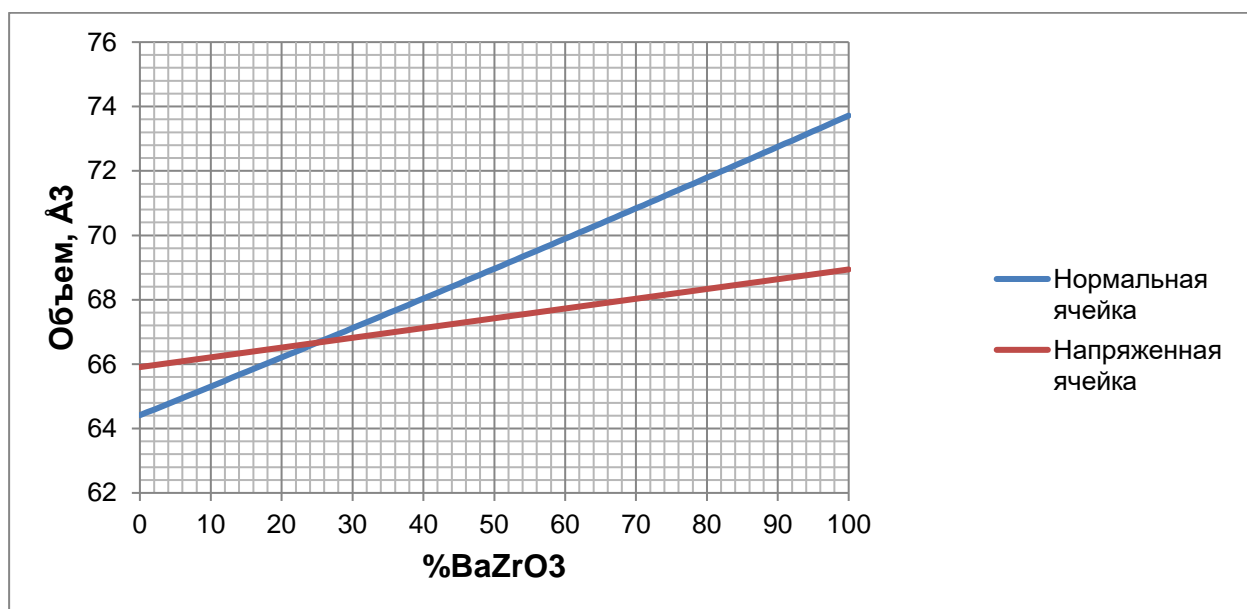


Рисунок 2. Объем напряженной и нормальной элементарной ячейки перовскита титаната-цирконата бария исходя из закона Vegard.

В результате двумерного моделирования были определены оптимальные составы для ориентированного гетероэпитаксиального роста, при котором происходит компенсация остаточных напряжений. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Оптимальные составы для ориентированного роста титаната-цирконата бария на карбиде кремния (0001) политипа 6Н.

Ориентация	100	110	111
Состав по BaZrO <sub>3</sub>	10%	0-2%	14%
	25-26%	6%	37%
	43%	13-14%	54-55%
	57%	20%	68-69%
	66%	32%	99%
	71%	37%	
	80%	46%	
	97%	50%	
		59%	
		69%	
		77%	
	90-91%		

Станнат бария так же, как и цирконат бария, является перовскитом, но параметр элементарной ячейки у него несколько меньше и составляет 4,1158 Å [10, 11]. Следовательно, диапазон изменений параметра решетки в зависимости от компонентного состава пленки меньше, по сравнению с BaZrTiO<sub>3</sub>. На основе сопоставления структурных параметров BaSnTiO<sub>3</sub> с подложкой карбида кремния (0001) по векторам трансляции [12̄10] и [101̄0] можно определить оптимальные составы для ориентированного гетероэпитаксиального роста пленок титаната-станната бария, при котором происходит компенсация остаточных напряжений в плоскости подложки. Результаты моделирования для основных ориентаций роста представлены в таблице 2.

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

Ориентация	100	110	111
Состав по BaSnO <sub>3</sub>	17%	1-3%	24%
	43-44%	10%	64%
	74%	22-23%	93-94%
	98%	34%	
		55%	
		64%	
		79%	
		86%	
	100%		

Таким образом, результаты моделирования позволяют определить оптимальный компонентный состав твердых растворов титаната-цирконата бария и титаната-станната бария для минимального рассогласования параметра решетки пленки и подложки, что позволит оптимизировать технологические параметры для ориентированного роста данных пленок на несогласованной подложке карбида кремния 6Н.

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, 18-37-00348 мол\_а.

#### 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<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films on (0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ZnO buffer layer. *J. Appl. Phys.*, v. 117, No. 2, pp. 124102 (2015).
3. А.В. Тумаркин, А.А. Одинец. Доменный эпитаксиальный рост сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция на сапфире. *ФТТ*, т. 60, в. 1, с. 88-93 (2018).
4. R. C. Palash, S. B. Krupanidhi. Studies on strontium titanate barium zirconate superlattices. *Solid State Communications*, v. 143, No. 4, pp. 223-227 (2007).
5. Y. Zhao, D.J. Weidner. Thermal expansion of SrZrO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> perovskites. *Physics and Chemistry of Minerals* v. 18, No. 5, pp. 294-301 (1991).
6. F. Jakob. Molecular dynamics simulations of proton diffusion in yttrium doped barium zirconate. Thesis for the degree of master of science, 2013, — 42 p.
7. T. Ayalew. SiC Semiconductor Devices Technology, Modeling, and Simulation. Dissertation, Vienna, University of Technology, 2004.
8. T. Maruyama, S. Naritsuka. Initial Growth Process of Carbon Nanotubes in Surface Decomposition of SiC. *InTech*, 2011.
9. А. А. Барыбин. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. М.: Физматлит, 2006. – 424 с
10. L. Yuwei, Z. Lijun, M. Yanming, J. S. David. Tuning optical properties of transparent conducting barium stannate by dimensional reduction. *APL Materials* v. 3, p. 011102 (2015).
11. U. Shail. High temperature impedance spectroscopy of barium stannate, BaSnO<sub>3</sub>. *Bull. Mater. Sci.*, V. 36, No. 6, pp. 1019–1036 (2013).