

Исследование сегнетоэлектрических пленок твердых растворов титаната-цирконата бария на СВЧ

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

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: Исследованы структурные и электрофизические свойства пленок титаната-цирконата бария на подложках чистого сапфира и сапфира с платиновым подслоем. Установлено, что материал подложки и состав газовой среды в процессе роста слоя оказывают существенное влияние на кристаллическую структуру, фазовый состав пленок и их электрические характеристики. Показано, что емкостные элементы на основе пленок титаната-цирконата бария в составе как планарных, так и плоскопараллельных конструкций обеспечивают высокую нелинейность при низком уровне диэлектрических потерь в СВЧ диапазоне.

Ключевые слова: СВЧ, ВЧ-распыление, титанат-цирконат бария

1. Введение

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим (СЭ) тонким пленкам, обусловленный возможностью создания на их основе управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств. Наиболее исследованными СЭ материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титанатов бария и стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST), на базе которых реализованы лабораторные макеты варикондов, фазовращателей, управляемых фильтров.

Тем не менее, относительно большие уровни диэлектрических потерь BST пленок стимулируют поиск альтернативных СЭ твердых растворов для СВЧ применений. Одной из таких альтернатив может стать использование пленок титаната-цирконата бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) в котором величина диэлектрической проницаемости в максимуме достигает значительных величин $(2\div 3) \cdot 10^4$, а введение в твердый раствор химически более стабильных атомов Zr по сравнению с Ti может привести к уменьшению СВЧ потерь.

Сегодня опубликован ряд работ, в которых исследуются структурные и электрические свойства BZT пленок, с целью их применения в электрически управляемых устройствах [1, 2]. Однако следует отметить, что в подавляющем большинстве этих работ приводятся экспериментальные данные по диэлектрическим потерям в BZT емкостных структурах в частотном диапазоне 1 kHz – 1 MHz, что не позволяет сделать вывод о применимости полученных пленок на сверхвысоких частотах.

Целью настоящей работы является исследование структуры и высокочастотных диэлектрических свойств тонких слоев BZT, выращенных на подложках сапфира, с целью их дальнейшего применения в составе нелинейных управляемых элементов сверхвысокочастотного диапазона.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

В данной работе исследовались многокомпонентные пленки цирконата-титаната бария, полученные методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени диаметром 76 мм состава $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$. Осаждение проводилось на подложки чистого сапфира (r-срез) и сапфира с платиновым подслоем, при температуре подложки 900°C в среде чистого кислорода и в газовой смеси Ar/O_2 50/50. Кристаллическая структура

и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 на эмиссионной спектральной линии $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). СВЧ применения СЭ материалов предполагают использование планарных структур «подложка-СЭ-металл» для устройств повышенного уровня мощности и сэндвич-структур «подложка-металл-СЭ-металл» (МДМ) для малосигнальных устройств. В связи с этим, исследования СВЧ свойств СЭ пленок проводились для обеих конструкций по резонансным методикам.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы пленок ВЗТ, осажденных на чистый сапфир и сапфир с платиновым подслоем в атмосфере чистого кислорода. Вертикальными пунктирными линиями слева обозначены позиции пиков для чистого BaZrO_3 , справа – для состава распыляемой мишени. Угловые положения рентгеновских рефлексов от пленок ВЗТ на сапфире свидетельствуют о формировании практически чистого цирконата бария, без образования твердого раствора BaZrTiO_3 . Кроме того, на дифрактограмме присутствуют рефлексы от кристаллических фаз простых оксидов титана, обозначенные «+». Формирование многофазной структуры, состоящей из оксидов титана и цирконата бария, по-видимому, можно объяснить кинетикой окисления титана в чисто кислородной среде, когда скорость образования простого оксида титана значительно превышает скорость формирования титаната-цирконата бария. В этом случае отсутствие свободного Ti на поверхности подложки может являться причиной формирования цирконата бария вместо твердого раствора ВЗТ.

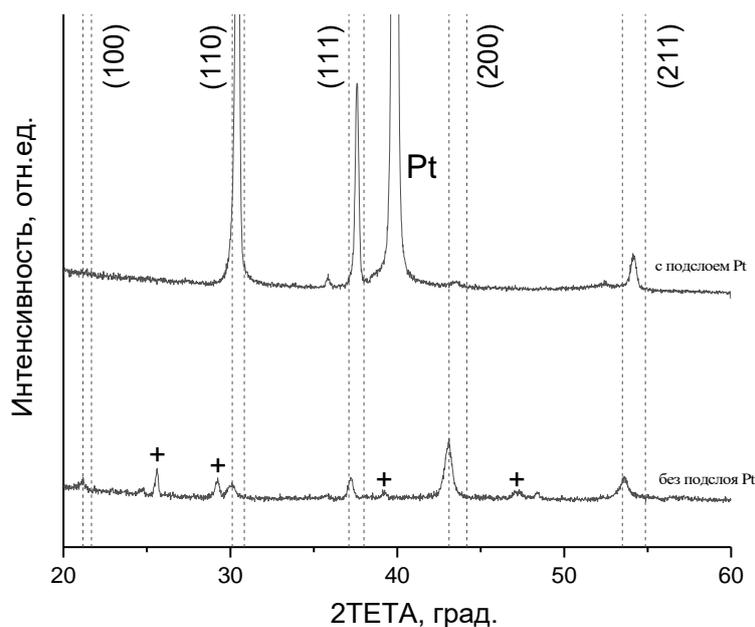


Рисунок 1. Дифрактограммы ВЗТ тонких пленок на подложках Al_2O_3 с платиновым подслоем и без него в атмосфере чистого кислорода.

Иной фазовый состав демонстрируют исследуемые пленки, осажденные на сапфир с платиновым подслоем. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в данном случае реализуется рост поликристаллических пленок твердого раствора BaZrTiO_3 со структурой перовскита без включений вторичных фаз. Представленная пленка состава $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ ($T_s = 900^\circ\text{C}$), обладает текстурой (110).

Сопоставляя данные рисунку 1, можно сделать вывод, что материал подложки оказывает существенное влияние на фазовый состав исследуемых пленок. Известно, что свободная поверхность платины активно сорбирует кислород по механизму хемосорбции в масштабах до 10^{14} ат/см². В таких условиях концентрация кислорода, участвующего в окислении титана на поверхности платины, резко снижается, что

приводит к подавлению процесса образования TiO и формированию твердого раствора BZT .

На рисунке 2 представлены дифрактограммы пленок BZT , осажденных на сапфир и платиновый слой соответственно в атмосфере Ar/O_2 . Здесь вертикальными пунктирными линиями обозначены позиции пиков для состава мишени. Из положений рентгеновских рефлексов хорошо видно, что при осаждении BZT пленок на диэлектрическую подложку, образование требуемого твердого раствора происходит только в атмосфере смеси кислорода с инертным газом, когда образование простых оксидов титана подавлено.

Условия формирования твердого раствора BZT в атмосфере Ar/O_2 на платиновом подслое аналогичны ситуации на сапфире, с той разницей, что уменьшение концентрации кислорода происходит как за счет разбавления его аргоном в газовой среде, так и за счет сорбции кислорода платиной.

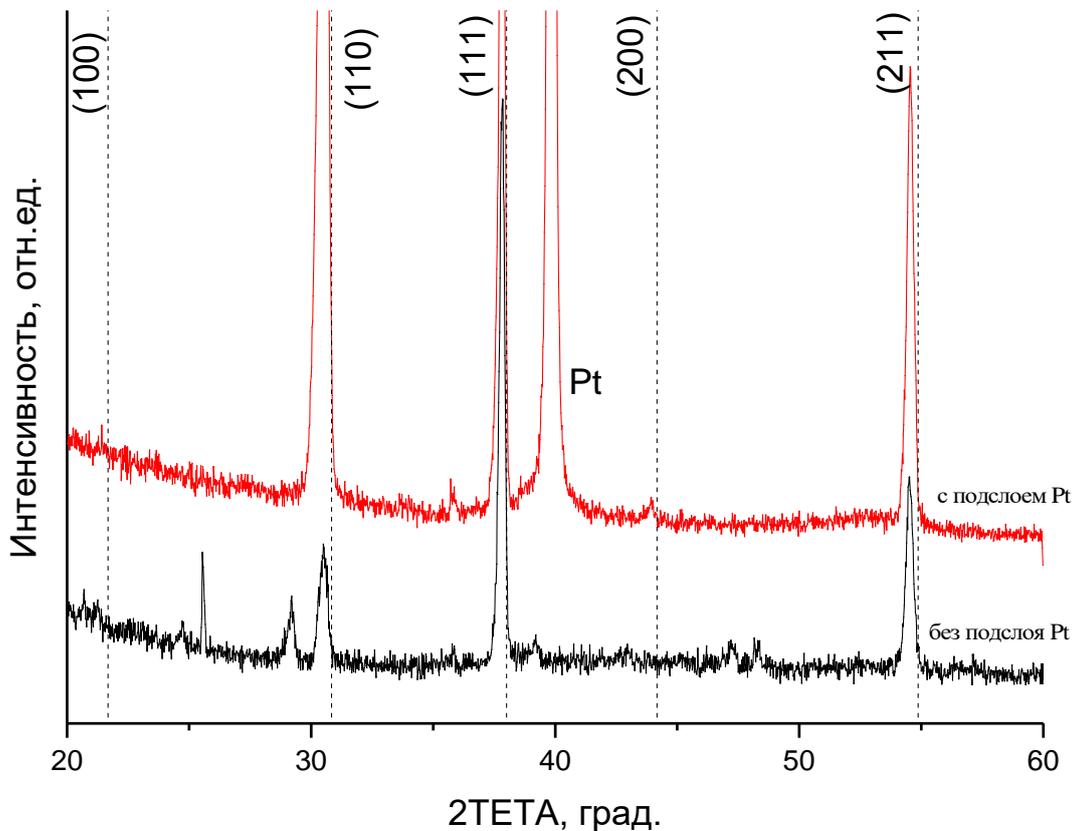


Рисунок 2. Дифрактограммы BZT тонких пленок, полученных в смеси газов Ar/O_2 на подложках Al_2O_3 с платиновым подслоем без него.

Исследования СВЧ свойств BZT пленок проводились для образцов, полученных в условиях, оптимальных с точки зрения формирования твердого раствора, т.е. в газовой смеси Ar/O_2 и при температуре осаждения $T_s = 900^\circ C$.

На рисунке 3 и 4 представлены вольт-фарадные характеристики и добротности емкостных структур на основе BZT пленок в МДМ и планарной конструкции соответственно. МДМ структуры на основе пленок BZT проявляют управляемость $n = 3$ при уровне потерь не более 3% на частоте 3 ГГц; планарные структуры демонстрируют $n \cong 2$ при потерях, не превышающих 5%, что полностью удовлетворяет требованиям СВЧ применений.

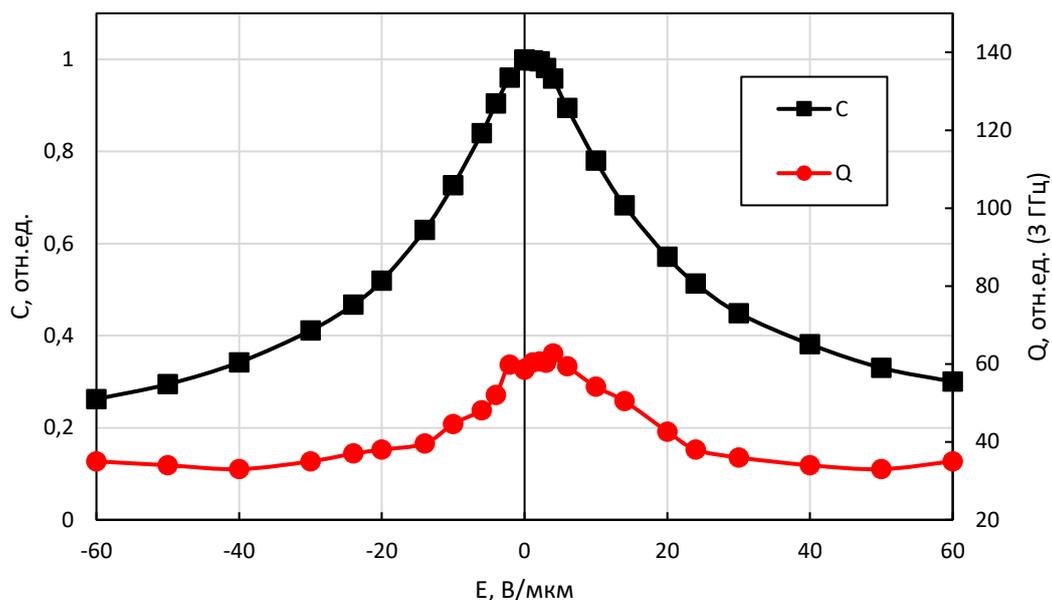


Рисунок 3. Вольт-фарадные характеристики и добротность МДМ конденсаторов на основе ВЗТ пленок на подложках Pt/сапфир, измеренные на частоте 3 ГГц.

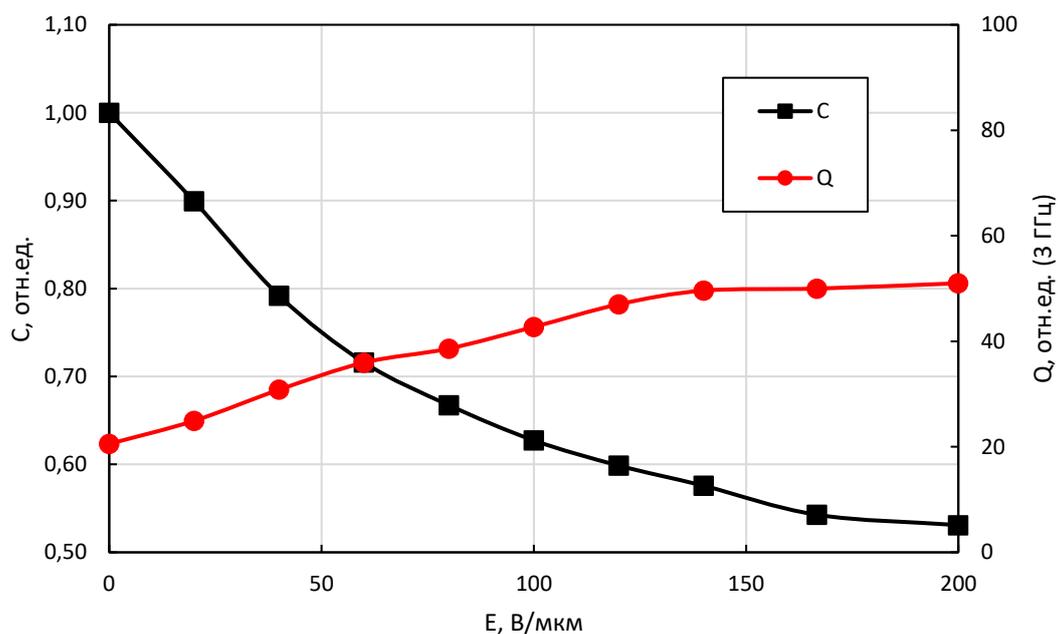


Рисунок 4. Вольт-фарадные характеристики и добротность планарных конденсаторов на основе ВЗТ пленок на подложках сапфира, измеренные на частоте 3 ГГц.

На рисунке 5 приведены зависимости диэлектрической проницаемости и потерь ВЗТ пленок на подложках сапфира от частоты в диапазоне 1-60 ГГц. Данные измерений демонстрируют практическое отсутствие частотной дисперсии диэлектрической проницаемости при приемлемых для СВЧ применений потерях во всем исследованном частотном диапазоне.

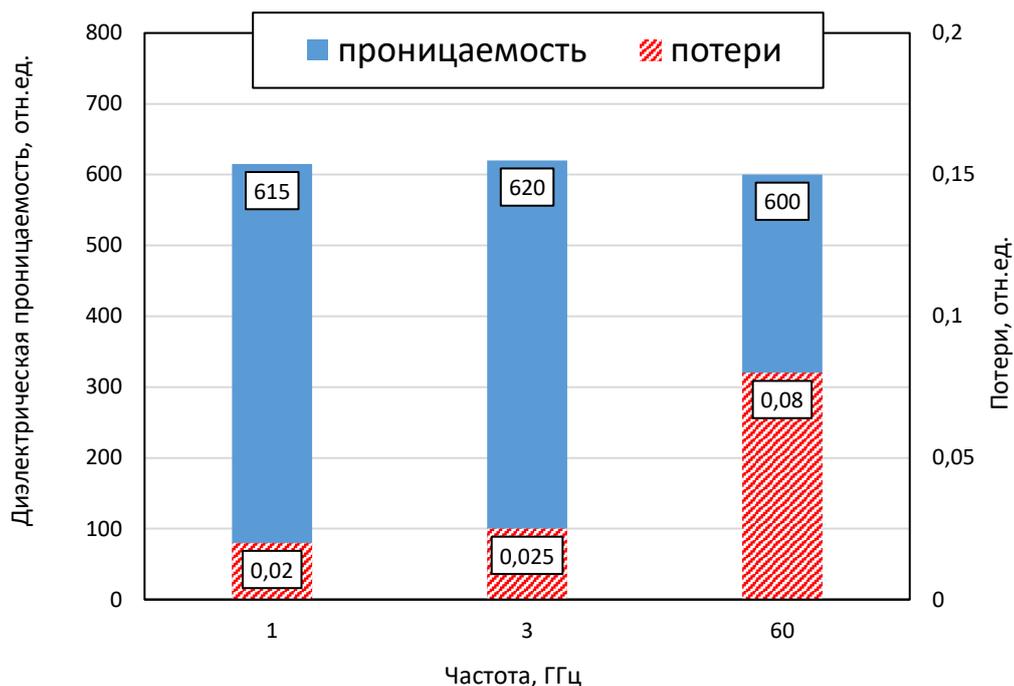


Рисунок 5. Диэлектрическая проницаемость и потери планарных конденсаторов на основе BZT пленок на подложках сапфира, измеренные в частотном диапазоне 1-60 ГГц.

3. Заключение

Таким образом, формирование пленочных твердых растворов BZT как на диэлектрических, так и на проводящих материалах происходит только в условиях пониженной концентрации кислорода; в чисто кислородной среде вместо сегнетоэлектрического твердого раствора формируются диэлектрические фазы цирконата бария и оксидов титана. Для пленок BZT, полученных в обедненной по кислороду среде как на сапфире, так и на подложках Pt/Al₂O₃, хорошо сформированная кристаллическая структура перовскита без включений вторичных фаз оказывает положительное влияние на их электрофизические свойства, в частности на нелинейность и уровень диэлектрических потерь. Сравнение полученных данных с аналогичными параметрами для тонких слоев BST показало, что пленки BZT в составе емкостных элементов могут быть перспективными для создания на их основе СВЧ управляемых устройств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке **Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 16-29-05147, 18-37-00348 мол_а и Минобрнауки России (государственное задание № 3.3990.2017/4.6)**

Список литературы

1. Hoffmann S., Waser R. M. Dielectric properties, leakage behaviour, and resistance degradation of thin films of the solid solution series Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ // Integrated Ferroelectrics. – 1997. – Т. 17. – №. 1-4. – С. 141-152.
2. D.Y. Wang, P. Yun, Y. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. Influence of oxygen partial pressure on the structural and dielectric properties of Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films grown on (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.35} (001) using pulsed laser deposition // Thin Solid Films, 517, p.2092-2098 (2009).