

# Сегнетоэлектрические пленки на подложках карбида кремния

М.В. Злыгостов, А.В. Тумаркин, Р.А. Платонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**Аннотация:** Проведено экспериментальное исследование начальных стадий роста и структурных свойств многокомпонентных пленок твердых растворов титаната-цирконата бария и титаната-станната бария на подложках монокристаллического карбида кремния. Показано, что при использовании в качестве рабочего газа смеси Ar и O<sub>2</sub> на подложке формируются пленки с компонентным составом, близким составу распыляемых мишеней.

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

## 1. Введение

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим материалам, обусловленный возможностью создания на их основе электрически управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1]. 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<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) является хорошо изученным материалом [2], то твердые растворы титанатов-цирконатов бария BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BZT) и титанатов-станнатов бария BaSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BSnT) практически не исследованы на СВЧ. Для этих материалов в зависимости от концентрации компонентов величина диэлектрической проницаемости в максимуме достигает значительных величин (2÷3)·10<sup>4</sup>, что вместе с высокой диэлектрической нелинейностью и низкими диэлектрическими потерями [3] может привести к улучшению СВЧ характеристик устройств на их основе.

В работе проведено исследование начальных стадий роста и структурных свойств тонких пленок BZT и BSnT с целью потенциального применения в составе нелинейных элементов СВЧ-диапазона.

## 2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

В работе для синтеза пленок использовались монокристаллические подложки карбида кремния политипа 6H (SiC-6H) (с-срез). Для исследования начальных стадий роста пленки осаждались методом ионно-плазменного распыления керамических мишеней состава BaSn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> и BaZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> в течение 60 с. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкодержателя в течение 30 мин с целью очистки поверхности. В процессе осаждения использовались следующие параметры газового разряда: напряжение разряда  $U = 1$  кВ, ток разряда  $I = 140$  мА, давление рабочего газа  $P = 10$  Па. Температура подложек  $T_s$  изменялась в диапазоне 700–900°С. В качестве рабочего газа использовался чистый кислород.

Структура островковых пленок исследовалась методом рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), являющимся модификацией широко применяемого метода Резерфордского обратного рассеяния ионов (РОР) и отличающимся от последнего диапазоном энергий ионов зондирующего пучка (единицы — десятки МэВ в РОР и десятки — сотни кэВ в РИСЭ).

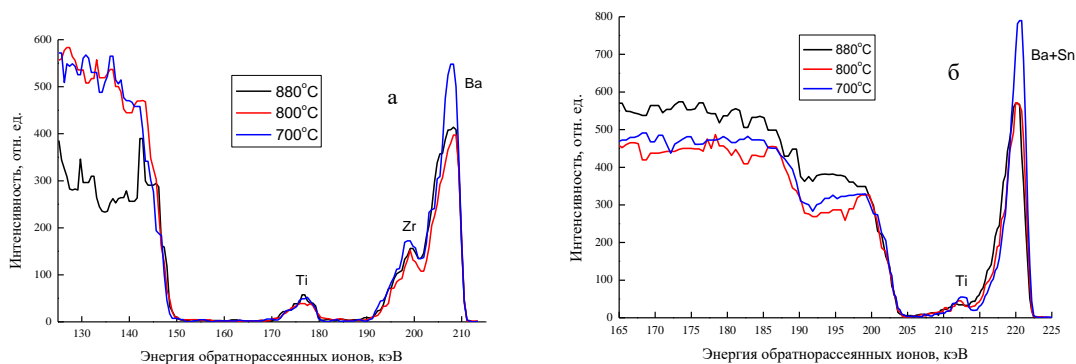
Для анализа структурных свойств были получены многокомпонентные пленки

BZT и BSnT толщиной 500 нм. В качестве рабочего газа использовался кислород и смесь Ar/O<sub>2</sub> в соотношении 80/20 при давлении 2 Па. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере рабочего газа 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 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ).

Особенностью осаждения СЭ оксидов на карбид кремния является то, что в кислородной среде происходит окисление подложки SiC, результатом чего является образование на ее поверхности диоксида кремния SiO<sub>2</sub>. Исходя из расчета, толщина слоя дополнительного окисла изменяется от 7 нм при  $T_s = 700^\circ\text{C}$  до 13 нм при  $T_s = 880^\circ\text{C}$ . Таким образом, при обсуждении особенностей роста СЭ пленок на карбиде кремния следует принять во внимание наличие на его поверхности слоя SiO<sub>2</sub> и влияние данного слоя на дальнейший рост сегнетоэлектрических пленок.

Энергетические спектры обратно рассеянных ионов He<sup>+</sup> от островковых пленок BZT, осажденных при различных температурах на подложки карбида кремния, приведены на рис. 1. Треугольная форма пиков с затянутым низкоэнергетическим фронтом в спектре обратно рассеянных ионов свидетельствует о пирамидальной форме островков BZT и BSnT на поверхности подложек во всем исследуемом температурном диапазоне.



**Рисунок 1.** Спектры обратно рассеянных ионов He<sup>+</sup> от островковых пленок BSnT (а) и BZT (б) на подложках карбида кремния

Анализ толщин островковых пленок BZT (высот островков) и площади подложки, занимаемой островками, в зависимости от температуры осаждения, свидетельствует о том, что изменение температуры в диапазоне 700–880°C не приводит к изменению толщин пленок на покрытых участках поверхности подложки и степени покрытия пленкой подложки. Исходя из сравнительно большой высоты островков  $h$  и малой занимаемой ими площади, можно сделать вывод о преобладании во всем исследуемом температурном диапазоне механизма массопереноса через газовую фазу, определяющего пирамидальный тип роста пленок BZT на карбиде кремния.

Анализ роста пленок BSnT на подложках SiC показал, что при увеличении температуры подложки наблюдается одновременный рост высоты островков и уменьшение степени покрытия пленкой подложки. Так, для температуры 880°C  $h$  составляет 4.36 нм (степень покрытия 32%), в то время как для температуры 700°C этот параметр равен 2.83 нм (степень покрытия 52%). В области низких температур площадь островков растет быстрее, чем их высота, что свидетельствует о поверхностной диффузии адатомов и латеральном росте островков. При температуре  $\sim 800^\circ\text{C}$  происходит смена механизма массопереноса с поверхностной диффузии на диффузию через газовую фазу, когда диффундирующие в приповерхностном газовом слое атомы присоединяются преимущественно к верхней поверхности островков. В

этом случае наблюдается тенденция роста островка в высоту, для которой характерна минимальная степень покрытия пленкой подложки.

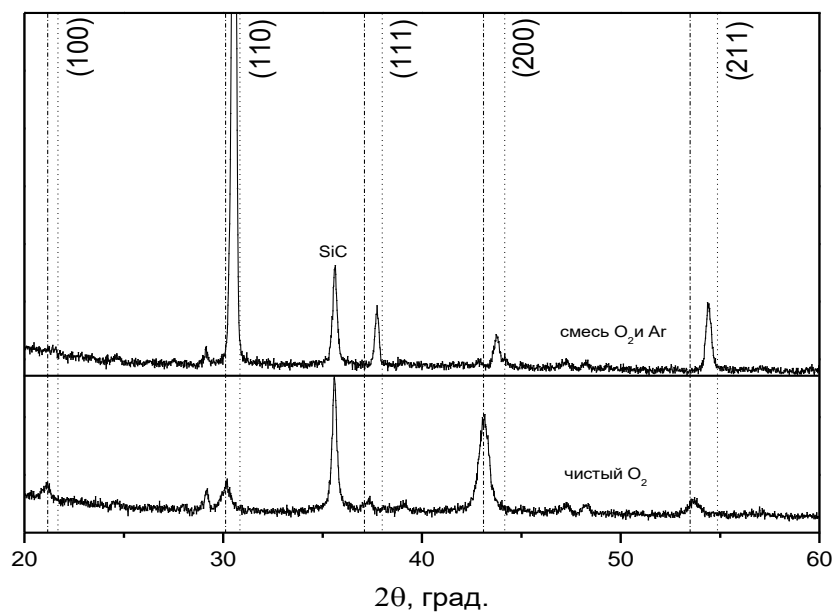
Для пленок BZT наблюдался слабый недостаток Zr по сравнению с составом распыляемой мишени во всем исследованном диапазоне температур осаждения (соотношение компонентов  $Zr/(Zr + Ti)$  составило величину  $\sim 0.45$ ). Данное нарушение стехиометрии объясняется разницей в массах Zr и Ti и, следовательно, различными условиями транспорта данных элементов от мишени к подложке в среде рабочего газа [4].

Экспериментальные исследования начальных стадий роста пленок BSnT показали, что при увеличении температуры осаждения с 700 до 880°C отношение  $Sn/(Sn + Ti)$  существенно снижается, то есть пленка оказывается обедненной Sn (стехиометрический коэффициент  $x$  в твердом растворе  $BaSn_xTi_{1-x}O_3$  уменьшился с 0.46 до 0.2, тогда как в распыляемой мишени  $x = 0.5$ ). Необходимо отметить, что слабый недостаток олова при низких температурах осаждения объясняется аналогично недостатку Zr, тогда как существенное снижение содержания олова при  $T_s < 800^\circ C$  может объясняться его реиспарением с поверхности в виде простого оксида SnO, обладающего повышенной летучестью. Данные свойства оксидов по кинетическим причинам оказываются несущественными при низкой температуре подложки, но при повышении температуры до 800°C и выше начинают играть заметную роль в формировании пленок, изменяя соотношение осаждаемых компонентов (обедняя композицию оловом). Можно предположить, что уменьшение содержания Sn на SiC определяется наличием диоксида кремния на поверхности карбида, когда присутствующий в слое  $SiO_2$  кислород может участвовать в образовании оксида олова.

Предыдущие исследования структурных свойств пленок BZT и BSnT [5] показали, что при распылении мишеней состава  $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  и  $BaSn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  в атмосфере чистого  $O_2$  вместо сегнетоэлектрических твердых растворов формируются практически чистые цирконаты и станнаты бария  $BaZrO_3$  и  $BaSnO_3$ , которые являются линейными диэлектриками.

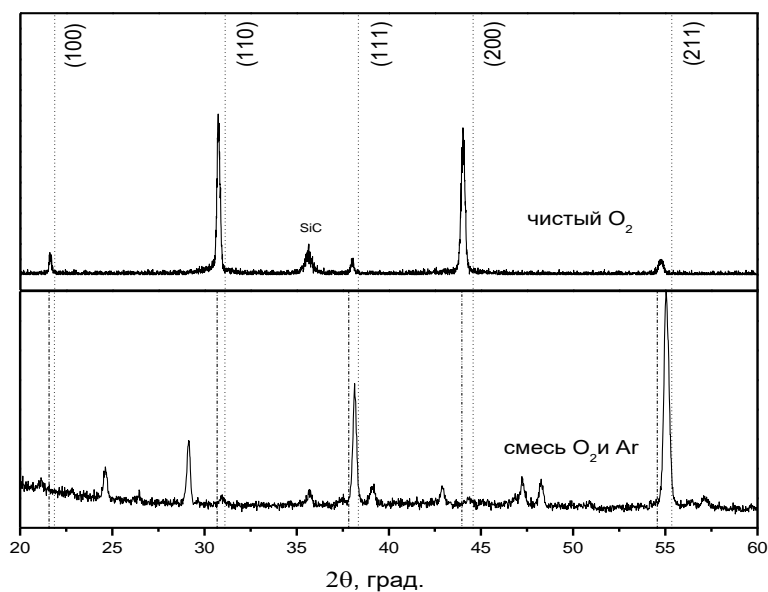
С целью осуществления стехиометрического переноса состава распыляемых мишеней на подложку карбида кремния, необходимого для достижения требуемых диэлектрических свойств пленок, проведено исследование влияния состава атмосферы на компонентный и фазовый состав получаемых слоев.

На рис. 2 и 3 изображены дифрактограммы BZT и BSnT образцов, осажденных в газовой смеси аргона и кислорода (с соотношением 80/20) в сравнении с пленками, полученными в чистом кислороде. На графике рис. 2 вертикальными пунктирными линиями слева обозначены угловые положения пиков для чистого  $BaZrO_3$ , пунктирные линии справа соответствуют положениям рефлексов для состава распыляемой мишени  $BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ . Исходя из угловых положений рефлексов, в атмосфере чистого  $O_2$  формируется поликристаллическая пленка, по составу практически полностью соответствующая чистому  $BaZrO_3$ . Аналогичная картина наблюдается для BSnT пленок на рис. 3.



**Рисунок 2.** Сравнительная дифрактограмма VZT образцов на подложках SiC, осажденных при  $T_s = 800^\circ\text{C}$  и различных концентрациях кислорода в рабочем газе

Иной фазовый состав демонстрируют исследуемые пленки, осажденные при пониженной концентрации кислорода. Уменьшение концентрации кислорода до 20% приводит к росту VZT пленки состава  $\text{BaZr}_{0.63}\text{Ti}_{0.37}\text{O}_3$  с преимущественной ориентацией роста (110). Для BSnT образцов в газовой среде  $\text{Ar}/\text{O}_2$  80/20 формируется пленка состава  $\text{BaSn}_{0.69}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_3$  с доминирующими ориентациями роста являются (111) и (211) (см. рис. 3).



**Рисунок 3.** Сравнительная дифрактограмма BSnT образцов на подложках SiC, осажденных при  $T_s = 800^\circ\text{C}$  и различных концентрациях кислорода в рабочем газе

### 3. Заключение

Температура осаждения во многом определяет механизмы зарождения и формирования пленок цирконата-титаната бария и станната-титаната бария на монокристаллических подложках. Изменение температуры подложки позволяет в известных пределах влиять на механизмы массопереноса адатомов по подложке и на процессы зародышеобразования. Согласно экспериментальным данным, наблюдается существенная разница в процессах формирования пленок BZT и BSnT на карбиде кремния. Для пленок цирконата-титаната бария исследуемый диапазон температур осаждения можно рассматривать как диапазон, в котором преобладает массоперенос адатомов через газовую фазу. На начальном этапе конденсации пленок BSnT при низких температурах осаждения латеральный рост островков свидетельствует о поверхностной диффузии адатомов. Повышение температуры приводит к образованию островковой структуры с малым процентом покрытия подложки и большей высотой островков, что свидетельствует о смене механизма массопереноса.

Результаты исследований структурных свойств тонких пленок показали, что при осаждении BZT и BSnT пленок на карбид кремния в чистом кислороде на подложке формируется практически чистый цирконат или станнат бария, что определяет отсутствие нелинейных диэлектрических свойств конденсаторов на основе данных пленок. Пленки, осажденные в газовой смеси  $Ag/O_2$ , представляют из себя твердый раствор с составом, зависящим от содержания кислорода. Для пленок, осажденных в газовой среде  $Ag/O_2$  80/20, компонентный состав близкий к составу мишени, должен оказать положительное влияние на их электрофизические свойства, в частности на нелинейность и уровень диэлектрических потерь.

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

#### Список литературы

1. Ahmed, A. Electrically tunable materials for microwave applications / A. Ahmed, [at al.] // Applied Physics Reviews. – 2015. – Vol. 2 – P. 011302.
2. Tagantsev, A. K. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications / A. K. Tagantsev, [at al.] // Journal of Electroceramics. – 2003. – Vol. 11. – P. 5–66.
3. Wang, S. J. Enhanced tunable and pyroelectric properties of  $BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O_3$  thin films with  $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$  buffer layers / S. J. Wang, [at al.] // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96. – P. 082901.
4. Тумаркин, А. В. Варьирование состава сегнетоэлектрических пленок при ионно-плазменном распылении: эксперимент и моделирование / А. В. Тумаркин, [и др.] // ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ. – 2018. –Т. 82. – № 3. – С. 1–7.
5. Тумаркин, А. В. Структурные свойства  $BaZr_xTi_{1-x}TiO_3$  и  $BaSn_xTi_{1-x}TiO_3$  тонких пленок на монокристаллических подложках / А. В. Тумаркин, [и др.] – Сборник статей VII Всероссийской конференции «Электроника и микроэлектроника СВЧ» – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. – С. 616–620.