

Структурные свойства пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий роста пленок

© А.В. Тумаркин, В.И. Альмяшев, С.В. Разумов, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.Г. Алтынников, А.Б. Козырев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avtumarkin@yandex.ru

Исследованы структурные свойства сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция различного состава в зависимости от технологических условий осаждения. Показано, что температура осаждения оказывает прямое влияние на фазовый и компонентный состав пленок, параметры кристаллической решетки и размеры кристаллитов. При температуре осаждения порядка 600°C наряду с фазой титаната бария-стронция образуются примесные фазы полититанатов стронция. При увеличении температуры до 880°C в пленках наблюдается недостаток бария по сравнению с распыляемой мишенью. Оценена температура осаждения, обеспечивающая стехиометрический перенос компонентного состава мишени в пленку титаната бария-стронция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12096 офи_м и Минобрнауки РФ.

1. Введение

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим (СЭ) материалам, обусловленный возможностью создания на их основе электрически управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1–3].

СЭ-материалы обладают аномально высокой нелинейностью диэлектрических свойств (зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля), что делает их чрезвычайно привлекательными для использования в сверхвысокочастотной электронике [3]. Сегодня уже реализованы прототипы управляемых сегнетоэлектрических СВЧ-устройств, превосходящих по ряду характеристик полупроводниковые и ферритовые аналоги. В их числе вариконды, фазовращатели, перестраиваемые фильтры, фазированные антенные решетки [4–7].

Необходимо отметить, что в отличие от хорошо разработанных и коммерчески используемых элементов памяти (FeRAM), технология которых построена на пленочных сегнетоэлектрических материалах, работающих в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$, где T_c — температура фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик), сегнетоэлектрические СВЧ-элементы разрабатываются на базе тонких слоев сегнетоэлектрика в параэлектрической фазе ($T > T_c$), что обеспечивает их высокое быстродействие и высокую добротность [8].

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков большое внимание привлекают оксидные материалы с кристаллической структурой перовскита. Важная особенность таких сегнетоэлектриков — это способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Наиболее перспективными СЭ-материалами для сверхвысо-

кочастотных применений представляются твердые растворы титанатов бария и стронция (BSTO) [8]. Соотношение бария и стронция в пленке BSTO определяет температуру фазового перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, а следовательно, уровень диэлектрической проницаемости и СВЧ-потерь. Это позволяет управлять уровнем диэлектрической нелинейности и температурными свойствами пленки, а также добротностью СЭ-структуры.

Однако, как показывают результаты большинства работ, свойства тонких СЭ-пленок существенно отличаются от свойств объемных аналогов, что может объясняться как отличиями состава многокомпонентной пленки от источника материала [9], так и влиянием переходного слоя, не обладающего СЭ-свойствами, на границе раздела с другими материалами [10]. Это в свою очередь может приводить к ухудшению характеристик как сегнетоэлектрического слоя, так и многослойной структуры на его основе.

Разработка технологических принципов получения сегнетоэлектрических слоев с заданными характеристиками требует понимания взаимосвязи между технологическими параметрами их осаждения и структурными и электрофизическими свойствами. Очевидно, что эффекты, связанные с воздействием электрического поля на сегнетоэлектрик, по-разному проявятся в пленках с различным композиционным составом за счет влияния межкристаллитных границ, многофазности поликристаллических пленок, границ раздела пленка–подложка.

Температура осаждения многокомпонентных покрытий является одним из основных технологических факторов, влияющих на механизмы зарождения пленки на подложке и ее дальнейший рост, что в свою очередь определяет такие важные структурные характеристики, как фазовый состав, размеры кристаллитов, морфология поверхности пленки и качество переходных сло-

ев [11]. К настоящему моменту опубликован ряд работ, рассматривающих влияние температуры осаждения на свойства ориентированных пленок BSTO, выращенных на кремнии [12], алюминате лантана [13], оксиде магния [14], сапфире с ориентирующими подслоями [2]. Распространенным считается технологический подход, когда пленки осаждаются при низких температурах, а затем подвергаются отжигу для формирования структуры. Вместе с тем в [4,15] показано, что поликристаллические пленки BSTO на чистом Al_2O_3 (в том числе поликристаллическом), полученные при температурах выше 700°C проявляют высокие СВЧ-характеристики в зависимости от температуры осаждения и компонентного состава по сравнению с ориентированными слоями. Однако вопросы возникновения вторичных сегнетоэлектрических фаз в пленках BSTO наряду с фазой перовскита (что представляется вероятным для многокомпонентных соединений) и возможного отклонения элементного состава пленки от стехиометрии источника осаждаемого материала остаются открытыми.

В связи с этим в настоящей работе исследуются фазовый и компонентный состав и структурные свойства пленок BSTO в зависимости от температурных условий их осаждения с целью определения технологических условий для получения СЭ-покрытий с наилучшими для СВЧ-приложений характеристиками.

2. Эксперимент

Исследуемые в работе пленки BSTO были получены методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$. Расстояние мишень–подложка составляло 25 mm. Осаждение проводилось на подложки чистого сапфира (*r*-срез) и сапфира с платиновым подслоем при температурах T_s от 600 до 880°C . Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, размещенной под подложкодержателем. В качестве рабочего газа использовался кислород. Мощность разряда составляла ~ 180 W, давление рабочего газа 2 Pa. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере чистого кислорода со скоростью $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$. Толщина пленок составляла ~ 300 nm.

Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью дифрактометра Rigaku–Dmax „Gagerflex“ (излучение $\text{CuK}\alpha$). Элементный состав пленок исследовался методом рассеяния ионов средних энергий (MEIS).

Для электрофизических исследований на основе пленок BSTO были сформированы плоскопараллельные конденсаторные структуры металл–диэлектрик–металл. Нижний электрод толщиной ~ 100 nm формировался посредством осаждения Pt-слоя магнетронным распылением с последующей литографией и ионным травлением. После осаждения СЭ-пленки проводилась ее литография путем химического травления в сме-

си кислот $\text{HF}\text{--}\text{HNO}_3$. Верхние электроды были получены термическим осаждением пленки Cu толщиной $1\ \mu\text{m}$ с адгезионным подслоем Cr, литографией и химическим травлением. Измерения СВЧ-характеристик (емкости C и потерь $\tan \delta$) конденсаторов были проведены резонансным методом на частоте $2\ \text{GHz}$. Управляемость конденсаторов рассчитывалась как $n = C(0\ \text{V})/C(20\ \text{V})$. Коммутационный фактор качества q , учитывающий управляемость и потери конденсатора, оценивался согласно [15].

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным MEIS-анализа, элементный состав исследуемых пленок слабо меняется при увеличении температуры осаждения ($\text{Ba}_{0.32}\text{Sr}_{0.68}\text{TiO}_3$ при $T_s = 600^\circ\text{C}$ и $\text{Ba}_{0.28}\text{Sr}_{0.72}\text{TiO}_3$ при $T_s = 880^\circ\text{C}$). Недостаток бария в пленках по сравнению с мишенью $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ может быть объяснен повышенной летучестью комплексов Ba–O, что будет обсуждаться далее. Заметим, что MEIS-анализ не выявил сколько-нибудь существенного недостатка кислорода в пленках, осажденных в описанных условиях, что согласуется с [16].

Структурное качество многокомпонентных сегнетоэлектрических пленок определяется соотношением компонентов твердого раствора, присутствием кристаллитов различных ориентаций, их размерами, а также деформациями кристаллической решетки. Все эти факторы влияют на диэлектрическую проницаемость, СВЧ-потери и быстродействие диэлектрического отклика материала на внешнее воздействие.

Исследования структуры полученных образцов методом рентгеновской дифрактометрии показали, что выращенные в данном температурном диапазоне пленки являются поликристаллическими как на чистом Al_2O_3 , так и на сапфире с Pt-подслоем, причем количественное содержание той или иной фазы зависит от температуры осаждения.

На рис. 1 приведены сравнительные дифрактограммы образцов на сапфире, полученных при температурах осаждения 880 , 700 и 600°C . Штриховыми линиями отмечены положения пиков для объемного материала. Видно, что при увеличении температуры осаждения дифракционные максимумы сдвигаются в область больших значений углов θ . Кроме того, на рентгенограмме образца, осажденного при температуре 600°C , помимо рефлексов титаната бария-стронция наблюдаются пики примесных фаз полититанатов, отмеченные звездочками. Сегодня известно несколько десятков полититанатов бария и стронция [17], многие из которых обладают кристаллической структурой перовскита [18–20], что зачастую приводит к перекрытию дифракционных отражений от различных фаз и осложняет их идентификацию. Сравнение фазовых диаграмм систем BaO– TiO_2 и SrO– TiO_2 показывает, что в описанных технологических режимах условия образования полититанатов стронция более благоприятны [21]. Исходя из положений дифракционных

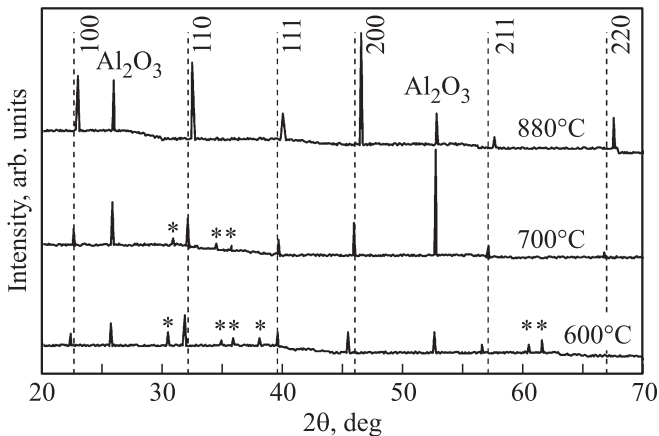


Рис. 1. Сравнительные дифрактограммы пленок BSTO на сапфире в зависимости от температуры осаждения.

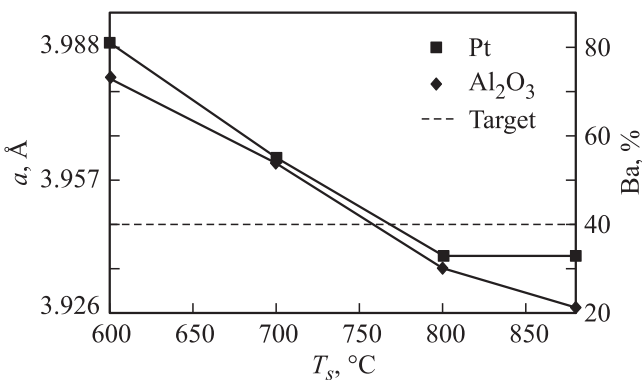


Рис. 2. Зависимость постоянной решетки и компонентного состава пленок BSTO от температуры осаждения.

максимумов и фазовых диаграмм состояний [22–24] наиболее вероятными кристаллическими примесями в нашем случае являются Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Каждое из этих соединений обладает своей диэлектрической проницаемостью ϵ и зависимостью $\epsilon(T)$, что может сказаться на электрофизических свойствах сегнетоэлектрического устройства в целом. При повышении температуры осаждения пленки BSTO до 700°C количество примесных фаз уменьшается. На дифракционной картине образца, полученного при температуре 880°C , вторичных фаз не наблюдается.

Согласно данным рентгенодифракционного анализа, параметр ячейки a для пленок BSTO как на сапфире, так и на платиновом подслое весьма значительно меняется при изменении температуры осаждения пленок (рис. 2).

Существуют две основные причины изменения параметра ячейки в кристаллическом многокомпонентном образце: компонентный состав и механические напряжения в пленке. Напряжения, обусловленные несоответствием решеток и температурных коэффициентов пленки и подложки, обычно присутствуют в монокристаллических или преимущественно ориентированных

пленках. В поликристаллах, где присутствуют зерна, по-разному ориентированные относительно поверхности подложки, механические напряжения релаксируют на границах кристаллитов, приводя к интегральному отсутствию напряжений в образце. В нашем случае, как следует из сравнения областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей для рефлексов 100 и 200 (данные приведены далее), можно сделать вывод о присутствии остаточных напряжений внутри кристаллита. Однако, являясь напряжениями второго рода, эти напряжения могут оказывать влияние только на ширину рентгеновского рефлекса, но не на его положение [21]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что различия параметров ячейки в поликристаллических пленках BSTO, осажденных из одной мишени, но при разных температурах, в основном обусловлены различием компонентного состава (соотношением бария и стронция). Отметим, что расхождение в оценке компонентного состава методами XRD и MEIS связано с тем, что MEIS-анализ определяет общее соотношение компонентов в пленке независимо от химического соединения, в котором они находятся, тогда как рентгеновская дифракция позволяет оценить непосредственно содержание компонентов в BSTO-фазе.

Зависимость рассчитанного по параметру ячейки a компонентного состава поликристаллических пленок BSTO от температуры осаждения приведена на рис. 2. Значительное изменение компонентного состава твердого раствора при уменьшении температуры осаждения связано с образованием вторичных фаз (преимущественно полититанатов стронция) на подложке наряду с BSTO-фазой и соответствующим перераспределением Ba и Sr между ними. В образцах, осажденных при низких температурах, это может объяснить избыточное содержание бария в BSTO-фазе по сравнению с распыляемой мишенью.

Повышение температуры осаждения выше 700°C приводит к подавлению процесса образования полититанатов и, как следствие, к возрастанию концентрации стронция в BSTO-фазе и формированию чистого перовскита. Положение о перераспределении Ba и Sr между полититанатами и основным перовскитом при изменении T_s подтверждается экспериментами по отжигу исследуемых пленок при температурах, превышающих температуру осаждения. XRD-анализ отожженных пленок свидетельствует о формировании чистого перовскита, уменьшении параметра решетки BSTO-фазы и исчезновении рефлексов полититанатов.

Пониженное содержание бария при температурах осаждения выше 800°C объясняется его реиспарением с поверхности, что связано с повышенной летучестью комплексов Ba–O.

Термодинамический анализ равновесного давления паров соединений титана, бария и стронция над эквимолярной системой $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ [25], позволяет заключить, что летучесть оксидов бария на много порядков выше, чем летучесть оксидов стронция и титана. Экспериментальные данные по испарению оксидов

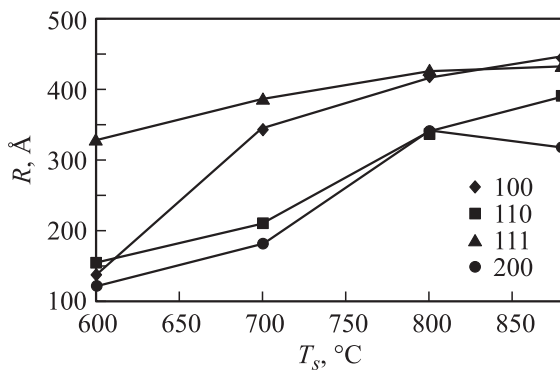


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов пленок BSTO от температуры осаждения.

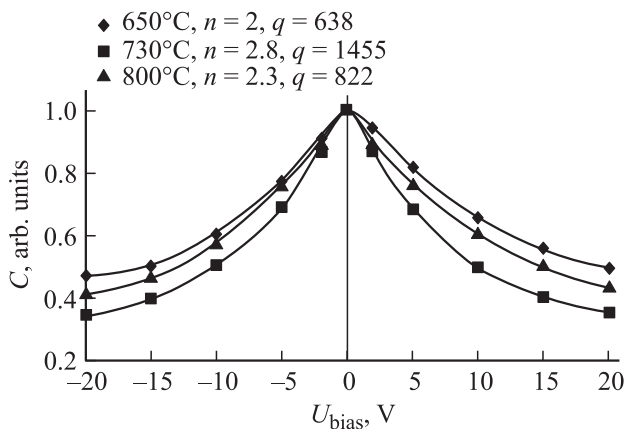


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики конденсаторов на основе пленок BSTO, осажденных при различных температурах.

качественно подтверждают результаты термодинамического моделирования (парциальное давление паров и скорость испарения оксида бария существенно больше этих характеристик для оксидов стронция и титана) [26]. 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 барием).

Таким образом, исходя из зависимостей, приведенных на рис. 2, в данном температурном диапазоне возможен выбор температуры осаждения, при которой будет осуществляться стехиометрический перенос компонентного состава мишени в BSTO-пленку. В нашем случае компонентный состав осаждаемой пленки BSTO соответствует стехиометрии распыляемой мишени при температуре порядка 750°C . С другой стороны, изменение температуры осаждения в процессе формирования пленки позволит управлять ее свойствами за счет изменения компонентного состава и, следовательно, параметра решетки в широких пределах.

Зависимость размера кристаллитов R BSTO для различных кристаллографических ориентаций от температуры осаждения пленок, оцененная по области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР), отображена на рис. 3. Как видно, с ростом температуры ОКР возрастает, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов в пленке. Это уменьшает количество межзеренных границ и улучшает электрофизические свойства сегнетоэлектрика. Таким образом, полученные при высоких температурах осаждения сегнетоэлектрические пленки будут иметь крупнозернистую структуру [11].

На рис. 4 приведены вольт-фарадные характеристики СЭ-конденсаторов на основе пленок BSTO, осажденных при различных температурах. Хорошо видно, что наилучшими СВЧ-характеристиками обладает конденсатор, сформированный при $T_s = 730^\circ\text{C}$. Ухудшение управляемости n для $T_s = 650^\circ\text{C}$ связано с присутствием в пленке BSTO примесных фаз, а для $T_s = 800^\circ\text{C}$ — с уменьшением концентрации Ва в твердом растворе. Отметим, что фактор качества $q > 1000$ удовлетворяет требованиям для СВЧ-применения СЭ-устройств [3].

4. Заключение

Исследовано влияние температурных условий формирования пленок BSTO на их компонентный и фазовый состав, а также на СВЧ-характеристики конденсаторов на их основе.

Показано, что изменение компонентного состава твердого раствора титаната бария-стронция при изменении температуры осаждения связано с образованием вторичных фаз на подложке наряду с BSTO-фазой при низких T_s и реиспарением комплексов Ва–О при высоких.

В описанных технологических условиях возможен выбор температуры осаждения, при которой будет осуществляться стехиометрический перенос компонентного состава мишени в пленку BSTO. Это позволяет формировать конденсаторные СЭ-структуры с наилучшими для СВЧ-применения характеристиками. С другой стороны, изменение температуры осаждения в процессе формирования пленки позволит управлять ее свойствами за счет изменения компонентного состава и, следовательно, параметра решетки. Это даст возможность управлять механизмами зарождения и роста сегнетоэлектрического твердого раствора и примесных соединений с целью выбора оптимального компонентного и фазового состава получаемых покрытий и минимизации дефектов в объеме пленки; уменьшить температурную зависимость свойств сегнетоэлектрической пленки с переменным по толщине компонентным составом за счет размытия фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик; минимизировать толщину дефектного слоя между пленкой и подложкой, возникающего из-за разницы в параметрах кристаллических решеток.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурного анализа и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] M.W. Cole, C.V. Weiss, E. Ngo, S. Hirsch, L.A. Coryell, S.P. Alpay. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182 906 (2008).
- [2] L. Yang, F. Ponche, G. Wang, D. Remiens, J.-F. Legier, D. Chateigner, X. Dong. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162 909 (2010).
- [3] О.Г. Вендик. *ФТТ* **51**, 1441 (2009).
- [4] А.В. Тумаркин, Е.Р. Тепина, Е.А. Ненашева, Н.Ф. Картенко, А.Б. Козырев. *ЖТФ* **82**, 6, 53 (2012).
- [5] О.Ю. Буслов, В.Н. Кейс, А.Б. Козырев, И.В. Котельников, П.В. Кулик. *ЖТФ* **75**, 9, 89 (2005).
- [6] А.Б. Козырев, А.В. Иванов, О.И. Солдатенков, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов, С.Ю. Айгунова. *Письма в ЖТФ* **27**, 24, 16 (2001).
- [7] А.Б. Козырев, М.М. Гайдуков, А.Г. Гагарин, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов. *Письма в ЖТФ* **28**, 6, 51 (2002).
- [8] A.P. Varganco. *Advances in ferroelectrics*. In Tech, Havana (2012). 532 p.
- [9] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход)*. Наука, СПб (1996). 304 с.
- [10] М.М. Гайдуков, А.В. Тумаркин, А.Г. Гагарин, А.Б. Козырев. *Письма в ЖТФ* **40**, 8, 37 (2014).
- [11] А.В. Тумаркин, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров. *ФТТ* **52**, 2397 (2010).
- [12] B. Zhang, T. Guo, T.-Y. Zhang, Y.-Z. Wang, Z.-C. Quan. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16**, 126 (2006).
- [13] H.W. Chen, C.R. Yang, B. Wang, H. Ji, J.H. Zhang. *J. Appl. Phys.* **105**, 034 112 (2009).
- [14] W.-C. Shih, M.-H. Chiang. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 844 (2010).
- [15] S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, M.M. Gaidukov, A.G. Gagarin, A.B. Kozyrev, O.G. Vendik, A.V. Ivanov, O.U. Buslov, V.N. Keys, L.C. Sengupta, X. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1675 (2002).
- [16] Ю.Я. Томашпольский. *Пленочные сегнетоэлектрики. Радио и связь, М.* (1984). 191 с.
- [17] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник. Химия, Л.* (1991). 432 с.
- [18] K. Shibuya, S. Mi, C.-L. Jia, P. Meuffels, R. Dittmann. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 241 918 (2008).
- [19] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse. *Acta Mater.* **55**, 2671 (2007).
- [20] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse. *Solid State Ionics* **177**, 429 (2006).
- [21] Ю.Я. Томашпольский, Г.Л. Платонов. *Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов. Металлургия, М.* (1978). 200 с.
- [22] W.J.M. Van der Kemp, J.G. Blok, P.R. Van der Linde, H.A.J. Oonk, A. Schuijff, M.L. Verdonk. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **18**, 255 (1994).
- [23] J.J. Ritter, R.S. Roth, J.E. Blendell. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 155 (1986).
- [24] A. Cocco, F. Massazza. *Ann. Chim. (Rome)*, **53**, 883 (1963).
- [25] G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **23**, 173 (1999).
- [26] Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. *Термодинамика испарения оксидов. Изд-во ЛКИ, М.* (2008). 480 с.