

06,04

Температурные свойства диэлектрической проницаемости и оптические свойства многослойной структуры вариозонного титаната бария-стронция

© Л.В. Григорьев^{1,2}, А.А. Семенов², А.А. Иванов², Е.А. Седых¹

¹ Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lvgrigoryev@itmo.ru

Поступила в Редакцию 10 августа 2020 г.

В окончательной редакции 10 августа 2020 г.

Принята к публикации 13 сентября 2020 г.

Представлены результаты исследования оптических свойств и температурной зависимости диэлектрической проницаемости многослойной структуры вариозонного сегнетоэлектрика титаната бария-стронция, нанесенного на монокристаллическую подложку из лейкосапфира. Приведены результаты математического моделирования и экспериментального исследования коэффициента пропускания и отражения структуры в спектральной полосе 300–1100 nm при малых углах падения света на поверхность. Представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости в диапазоне температур 300–400 K.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, титанат бария-стронция, тонкие пленки сегнетоэлектриков, магнетронное распыление, радиофотоника.

DOI: 10.21883/FTT.2021.01.50404.168

1. Введение

Переход на радиофотонные методы генерации и управление излучением в СВЧ и THz полосе позволяет создать адаптивные фазированные антенные решетки с электронным или оптическим сканированием луча в пространстве [1]. Для успешного решения этой задачи необходимо создание оптически и электрически управляемых микроэлектронных структур фазовращателей СВЧ и THz диапазона на основе новых сегнетоэлектрических материалов и структур [2]. Такие фазовращатели могут быть созданы на базе сегнетоэлектрических материалов (сегнетоэластиков) или сегнетоэлектрических структур, обладающих размытым фазовым переходом в широком температурном диапазоне и имеющих малые потери в диапазоне СВЧ и THz [3]. В этой связи становится весьма актуальной задача по созданию многослойных структур на основе вариозонного титаната бария-стронция, так как он имеет доказано малые потери в СВЧ диапазоне.

В работе представлены результаты численного моделирования и экспериментального исследования оптических свойств и поведения температурной зависимости диэлектрической проницаемости многослойной структуры вариозонного титаната бария-стронция.

2. Приготовление образцов

В качестве подложки для формирования слоистых структур в настоящей работе использовался лейкосап-

фир Al_2O_3 ориентации [10 $\bar{1}$ 2] толщиной 0.5 mm. Исследуемые образцы представляли собой монокристаллическую подложку из лейкосапфира с нанесенной на его поверхность многослойной тонкопленочной структурой вариозонного сегнетоэлектрика титаната бария-стронция $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST). Для формирования пленок и слоистых структур BST в работе использовалась технология ВЧ реактивного магнетронного распыления керамических мишеней [4,5]. Технологическая установка была оснащена тремя магнетронными узлами. В качестве мишеней применялась спеченная керамика твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ требуемого стехиометрического состава. Индекса x принимал значения 0.2, 0.4 и 0.7 для отдельных слоев структуры. Процесс осаждения пленок проводился в среде кислорода, при давлении 10–20 Pa; расстояние пленка–подложка устанавливалось в пределах 20–30 mm; удельная мощность ВЧ-разряда составляла 6–10 W/cm²; температура подложек лежала в диапазоне 600–700°C; скорость роста пленок составляла 1.5–2 nm/min (~ 100 nm/h) процесс формирования многослойной структуры заключался в последовательном, поочередном распылении мишеней с требуемой стехиометрией. В процессе послеростовой обработки сформированной слоистой структуры проводился отжиг в атмосфере кислорода при температуре 900°C в течении двух h для пассивации кислородных вакансий в $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, образующихся в процессе ионно-плазменного распыления керамических мишеней. В каждом слое BST варьировалось процентное содержание

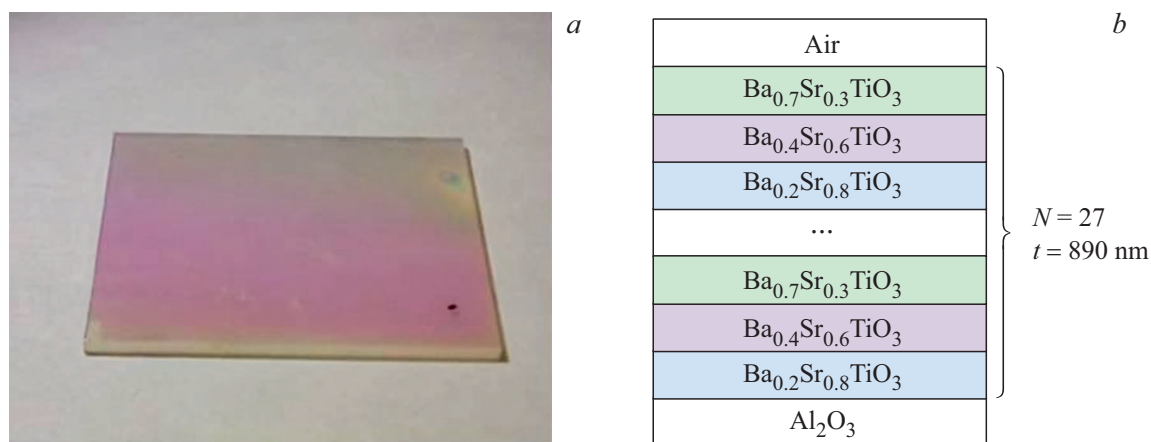


Рис. 1. *a* — внешний вид исследуемой структуры. *b* — поперечное сечение структуры.

бария/стронция. Структура состояла из 27 слоев BST, в которых последовательно изменялся x : $x = 0.2, 0.4$ и 0.7 . Общая толщина структуры составляла 860 нм. Внешний вид структуры и его послойной вид представлен на рис. 1 (*a* — фото внешнего вида; *b* — поперечное сечение).

3. Исследование оптических свойств многослойной структуры

Спектральные зависимости коэффициента пропускания представлены на рис. 2 и спектральная зависимость коэффициента пропускания на рис. 3 (кривая 1 — результат численного моделирования, кривая 2 — экспериментальный результат). Было проведено численное моделирование коэффициента пропускания в спектральной полосе 500–1100 нм. Для расчета использовалась модель многослойного диэлектрика, оптические свой-

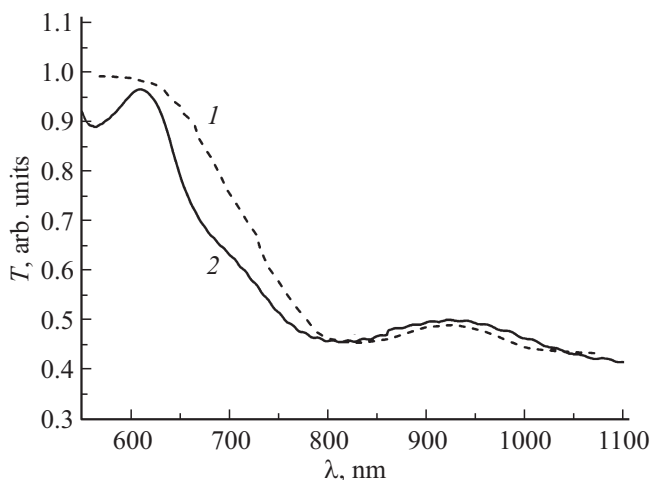


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания исследуемой структуры: 1 — численное моделирование, 2 — эксперимент.

ства диэлектрических слоев которого были взяты для находящегося при комнатной температуре $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, где параметр „ x “ был равен 0.2, 0.4 и 0.7.

Численное моделирование спектральной зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$ и коэффициента отражения рассчитывалась по методике распространения света в многослойных диэлектрических системах, приведенной в работе [6].

Результат численного расчета зависимости $T(\lambda)$ в спектральной полосе 500–1100 нм представляет собой сложную кривую, состоящую из нескольких областей: области монотонного спада и области локального максимума. В диапазоне длин волн 500–630 нм величина коэффициента пропускания многослойной структуры лежит в диапазоне значений 0.98–0.96. Начиная с длины волны 635 нм наблюдается резкое уменьшение коэффициента пропускания, которое на длине волны 790 нм достигает своего минимального значения, равного 0.45. В спектральной полосе 795–850 нм величина коэффициента пропускания практически не изменяется и составляет 0.45–0.46. В спектральной полосе 858–1010 нм наблюдается локальное увеличение $T(\lambda)$, т. е. локальный максимум коэффициента пропускания, величина которого равна 0.51. После 1010 нм имеет место монотонный спад коэффициента пропускания до уровня 0.4.

Результат численного расчета зависимости $R(\lambda)$ в спектральной полосе 500–1100 нм представляет собой монотонную кривую (рис. 3, кривая 1), состоящую из двух квазилинейных областей. В спектральной полосе 550–750 нм наблюдается рост коэффициента отражения от 0.023 до 0.18 и далее, в области от 750 нм до 1100 нм наблюдается монотонное увеличение $R(\lambda)$ до величины 0.21.

Экспериментальное исследование спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн 0.5–1.1 μm проводилось на спектрофотометре Perkin Elmer при комнатной температуре. Экспериментальная зависимость $T(\lambda)$ представлена на рис. 2 (кривая 2). Вид $T(\lambda)$ для исследуемой много-

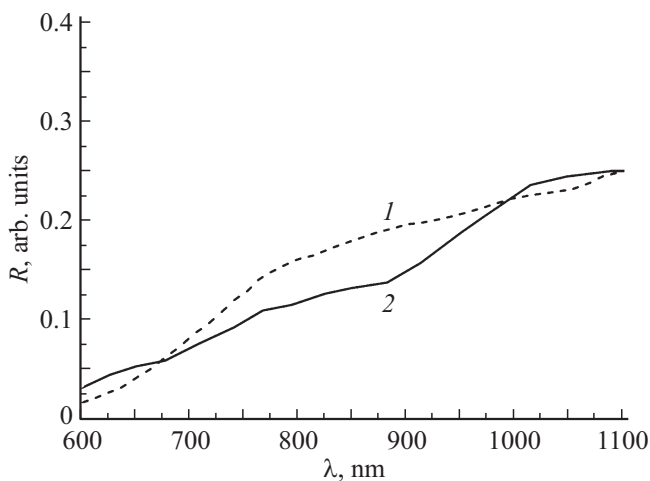


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента отражения исследуемой структуры: 1 — численное моделирование, 2 — эксперимент.

слоистой сегнетоэлектрической структуры незначительно отличается от вида $T(\lambda)$, полученного численным моделированием и рассмотренного нами выше. Так в спектральной полосе 560–675 nm на кривой спектральной зависимости коэффициента пропускания наблюдается пик, максимум которого находится на длине волны 630 nm и максимальное значение коэффициента пропускания многослойной диэлектрической структуры равно 0.96. Далее, в спектральной полосе 680–790 nm наблюдается спад величины коэффициента пропускания по сублинейному закону до величины 0.45. В диапазоне длин волн от 800 до 850 nm на кривой коэффициента пропускания наблюдаются слабые осцилляции, которые могут быть связаны с наблюдаемым эффектом интерференции в многослойной структуре. В этом спектральном промежутке коэффициент пропускания сохраняет неизменное значение. В спектральной полосе 850–1020 nm на кривой $T(\lambda)$ исследуемой структуры наблюдается локальный максимум коэффициента пропускания. Положение максимума, величина максимального значения $T(\lambda)$ и энергетическая полуширина локального максимума практически совпадают с положением, энергетической полушириной и величиной максимума коэффициента пропускания, полученных с помощью численного моделирования.

Экспериментальная зависимость $R(\lambda)$ в спектральной полосе 500–1100 nm представляет собой сложную кривую (рис. 3, кривая 2), состоящую из четырех квазилинейных участков. В спектральной полосе 550–780 nm коэффициент отражения увеличивается от 0.026 до 0.1. В спектральной полосе 790–880 nm $R(\lambda)$ незначительно увеличивается в диапазоне значений от 0.11 до 0.13 со скоростью роста в 1.8 раза меньше, чем в рассмотренной ранее спектральной полосе. В спектральной области 890–1025 nm наблюдается резкое возрастание величины коэффициента отражения от 0.13 до 0.23, причем ско-

рость увеличения $R(\lambda)$ становится больше в 2.3 раза, чем в предыдущей спектральной области. В диапазоне длин волн 1025–1100 nm наблюдается область с наименьшей скоростью увеличения (роста) $R(\lambda)$, т.е. практически в этой спектральной полосе на графике $R(\lambda)$ наблюдается область „плато“ и коэффициент отражения изменяется на 0.02 от величины 0.23 до 0.25. Влияния развитого интерфейса межфазных границ (между слоями с различным соотношением бария к стронцию) на оптическое рассеяние в полосе 550–1100 nm нами не было экспериментально обнаружено.

4. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости многослойной структуры

Предварительно было проведено численное моделирование температурной зависимости диэлектрической проницаемости многослойной структуры титаната бария-стронция. Многослойная структура рассматривалась как система из последовательно соединенных конденсаторов, у которых изменялось значение диэлектрической проницаемости [7–9]. Вид экспериментально измеренных температурных зависимостей $\epsilon(T)$ для образцов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с вариацией отношения бария к стронцию приведен на рис. 4 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ для каждого случая: $x = 0.2, 0.4$ и 0.7). Краевыми эффектами на границе образца пренебрегали. Результат численного моделирования приведен на рис. 5 (график 2). График численного моделирования $\epsilon(T)$ представляет собой сложную кривую, состоящую из нескольких функциональных зависимостей: в диапазоне температур 20–35°C наблюдается линейный рост температурной зависимости диэлектрической проницаемости. От 38 до 45°C наблюдается экспоненциальный рост $\epsilon(T)$ и далее в диапазоне от 48 до 97°C кривая $\epsilon(T)$ имеет вид многогорбой

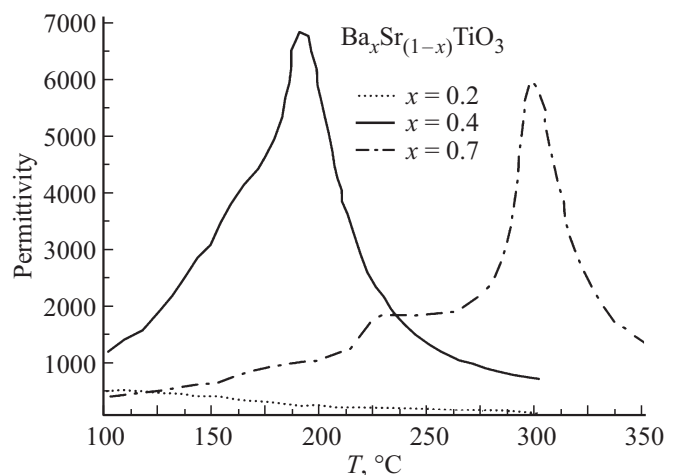


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различным соотношением Ba/Sr.

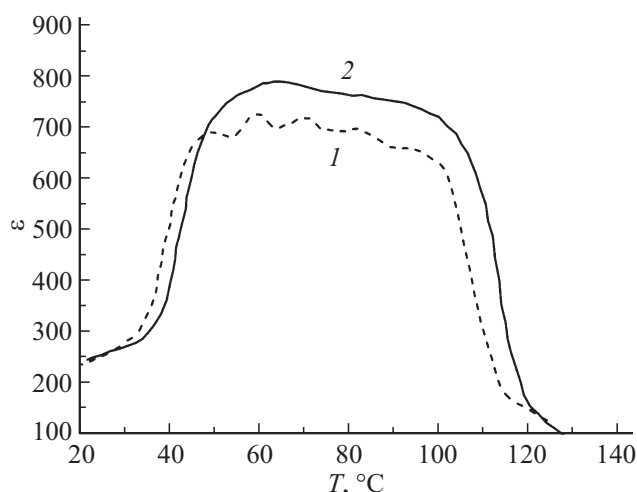


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемой структуры: 1 — численное моделирование, 2 — эксперимент.

кривой с незначительными вариациями „пиков“ $\varepsilon(T)$ относительно максимального значения диэлектрической проницаемости. Наличие на графике нескольких локальных максимумов („пиков“) может быть объяснено парциальным вкладом зависимостей $\varepsilon(T)$ от слоев $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с различными значениями параметра x . После температуры 100°C на графике $\varepsilon(T)$ наблюдается экспоненциальное уменьшение ε и в диапазоне от 115 и до 127°C наблюдается линейное уменьшение зависимости диэлектрической проницаемости. Такое поведение $\varepsilon(T)$ может быть обусловлено, тем что температура Кюри $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ не превышает 120°C , поэтому все слои титаната бария-стронция находятся в параэлектрической фазе и их суммарный парциальный вклад в общую зависимость $\varepsilon(T)$ приводит к сублинейной зависимости.

Экспериментальное исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости многослойной структуры из вариозонного $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ было проведено на RLC-метре НЮКИ 3335 в РЧ-экранированной ячейке, в температурном диапазоне 20 – 140°C , без освещения образца. Частота измерительного сигнала составляла 1 Hz . Экспериментальная кривая зависимости диэлектрической проницаемости от температуры приведена на рис. 5 (график № 1). Зависимость $\varepsilon(T)$ также представляет собой сложную кривую, состоящую из нескольких функциональных зависимостей: в диапазоне температур 20 – 37°C наблюдается линейный рост температурной зависимости диэлектрической проницаемости, при котором наблюдается незначительный рост ε : 248 до 290 . В температурном диапазоне от 40 до 50°C наблюдается экспоненциальный рост $\varepsilon(T)$ с существенным увеличением ε : диэлектрическая проницаемость многослойной структуры возрастает от 300 до 750 . Далее в диапазоне температур от 55 до 65°C наблюдается плавный выход на максимум, где при

температуре 65°C ε достигает величины 788 . В температурном диапазоне 66 – 100°C имеет место монотонное уменьшение величины диэлектрической проницаемости от значения 788 до 701 . Дальнейшее увеличение температуры приводит к экспоненциальному спаду на графике $\varepsilon(T)$ и в диапазоне температур 103 – 120°C величина ε изменяется от 700 до 154 . В отличие от графика $\varepsilon(T)$, полученного численным моделированием, на экспериментальной зависимости $\varepsilon(T)$ в температурном диапазоне 66 – 100°C отсутствуют ярко выраженные локальные пики.

5. Заключение

Методом ионно-плазменного распыления керамических мишеней на поверхности полированного лейкосапфира удалось сформировать многослойную структуру из сегнетоэлектрика $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, где $x = 0.2, 0.4$ и 0.7 .

Проведенное численное моделирование спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения многослойной структуры BST в полосе 550 – 1100 nm показало хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Этот факт позволяет утверждать о применимости использованной математической модели для прогнозирования оптических свойств многослойных сегнетоэлектрических структур в которых варьируется от слоя к слою соотношение Ba/Sr .

Величина коэффициента пропускания не ниже 0.45 в спектральной полосе 850 – 1100 nm и величина коэффициента отражения, в той же спектральной полосе, лежащая в диапазоне значений от 0.15 до 0.25 , позволяют использовать исследуемую структуры в приложениях радиофотоники, волоконной и интегральной оптики с лазерной накачкой от полупроводниковых гетеролазеров или DPSS-лазеров $\text{YAG}:\text{Nd}$.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости исследуемой структуры показала наличие размытого фазового перехода, свойственного сегнетоэлектрикам-сегнетоэластикам. Сравнение результатов численного моделирования поведения $\varepsilon(T)$, основанных на модели конденсатора с многослойным диэлектриком из различных сегнетоэлектрических слоев показало хорошее совпадение с результатами экспериментальных измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости в исследуемой многослойной структуре. Наличие широкой температурной области: 45 – 110°C , где значение $\varepsilon(T)$ изменяется в пределах 7% от максимума позволяет использовать сформированную структуру для создания фазовращателей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] Г. Вендик, М.Д. Парнес. Антенны с электрическим сканированием. Введение в теорию. Сайнс-пресс, М. (2002).
- [2] A.A. Nikitin, A.B. Ustinov, V.V. Vitko, A.A. Semenov, P.Y. Belyavskiy, I.G. Mironenko, A.A. Stashkevich, B.A. Kalinikos, E. Lähderanta. *J. Mater. Sci.* **51**, 17, 7803 (2016).
- [3] В.М. Балашов, И.Г. Мироненко, А.И. Фирсенков, А.А. Иванов, Д.В. Велькин, А.А. Семенов. *Вопросы радиоэлектроники* **9**, 67 (2019).
- [4] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. Магнетронное распылительные системы. Радио и связь, М. (1982).
- [5] Л. Холлэнд. Нанесение тонких пленок в вакууме. Госэнергоиздат, М. (1963).
- [6] Э.С. Путилин, Оптические покрытия. ИТМО, СПб (2005). 199 с.
- [7] А.А. Семенов, А.И. Дедык, И.Л. Мыльников, О.В. Пахомов. *ФТТ* **57**, 3, 523 (2015).
- [8] A.A. Semenov, A.I. Dedyk, Y.V. Pavlova, P.Y. Belyavskiy, I.L. Mylnikov. *Ferroelectrics.* **447**, 1, 117 (2013).
- [9] O.G. Vendik, S.P. Zubko, M.A. Nikol'ski. *J. Appl. Phys.* **92**, 12, 7448 (2002).
- [10] O.G. Vendik, S.P. Zubko. *J. Appl. Phys.* **82**, 9, 4475 (1997).

Редактор К.В. Емцев