

06;12

Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с Mg-содержащей добавкой

© А.В. Тумаркин,¹ Е.Р. Тепина,¹ Е.А. Ненашева,² Н.Ф. Картенко,³ А.Б. Козырев

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: thinfilm@eltech.ru

² Научно-исследовательский институт „Гириконд“,
194223 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: liza@caremics.sp.ru

³ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: info@ceramics.sp.ru

(Поступило в Редакцию 17 августа 2011 г. В окончательной редакции 18 октября 2011 г.)

Представлены результаты исследований электрофизических характеристик объемных керамических образцов на основе сегнетоэлектрических твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с Mg-содержащей добавкой и планарных варикондов, изготовленных на основе сегнетоэлектрических пленок, полученных ионно-плазменным распылением мишеней различного компонентного состава. Исследованы зависимости управляемости $n(U) = C(0)/C(U)$ и тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) сегнетоэлектрических варикондов от компонентного состава сегнетоэлектрика. Оценен фактор качества исследуемых варикондов и определен состав пленки, отвечающий наилучшим электрофизическим параметрам.

Введение

Полупроводниковые и ферритовые устройства, используемые в настоящее время в сверхвысокочастотных (СВЧ) системах, обладают рядом существенных недостатков, важнейшим из которых являются их высокая стоимость; большие токи в цепях управления и малое выстродействие ферритовых устройств; большие СВЧ-потери на частотах свыше 10 GHz и малые рабочие мощности полупроводниковых приборов.

Для создания СВЧ-устройств, свободных от вышеперечисленных недостатков, представляется перспективным использование сегнетоэлектрических (СЭ) пленочных материалов [1].

СЭ-материалы обладают аномально высокой нелинейностью диэлектрических свойств (зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля), что делает их привлекательным для использования в СВЧ-электронике.

Преимуществами сегнетоэлектриков являются высокое быстродействие ($\leq 10^{-11}$ s), малые СВЧ-потери, высокие рабочие мощности при малом потреблении энергии по цепям управления и высокая радиационная стойкость. При этом стоимость СЭ-устройств на порядок меньше по сравнению с полупроводниковым и ферритовыми аналогами.

Данные преимущества уже сегодня позволили реализовать прототипы управляемых СЭ-устройств, таких как вариконды, фазовращатели, перестраиваемые фильтры, фазированные антенные решетки, существенно превосходящие полупроводниковые и ферритовые аналоги [2–7].

Характеристики электронных устройств, принцип действия которых основан на использовании СЭ-пленочных материалов, в значительной мере зависят от состава и свойств СЭ-пленки. Изменение компонентного состава СЭ-материалов, таких как титанат бария–стронция (BSTO), позволяет управлять уровнем диэлектрической проницаемости, СВЧ-потерями и температурными свойствами пленки. Соотношение бария и стронция в пленке BSTO определяет температуру фазового перехода из СЭ параэлектрическое состояние, а следовательно, уровень диэлектрической нелинейности и СВЧ-потерь [8].

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

Для успешной реализации СЭ СВЧ-устройств материал пленки должен обладать одновременно сильной зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ от прикладываемого поля и низким уровнем потерь в частотном диапазоне использования ($\text{tg } \delta \leq 0.03$ на частоте $f = 3$ GHz при комнатной температуре).

Повышенные диэлектрические потери на сверхвысоких частотах в управляемых СЭ-устройствах являются основным препятствием на пути к широкому практическому применению этих устройств. СВЧ-потери в

СЭ обусловлены в основном следующими механизмами [9,10]:

1) потерями, связанными с многофононным рассеянием мягкой СЭ-моды (данный механизм СВЧ-потерь является неизбежным для СЭ-материалов);

2) преобразованием СВЧ-колебаний электрического поля в акустические путем рассеяния на областях с остаточной СЭ-поляризацией (обладает в сегнетоэлектриках, находящихся при рабочей температуре СВЧ-устройства в сегнетоэлектрической фазе или близко к ней);

3) преобразованием СВЧ-колебаний электрического поля в акустические колебания из-за полей, генерируемых заряженными дефектами (минимизируется технологическими приемами);

4) преобразованием СВЧ-энергии в энергию гиперзвука из-за резонансных явлений, возникающих, когда характерные размеры рабочей зоны СЭ-устройства становятся кратными половине длины волны гиперзвука (минимизируется конструктивным путем).

Использование в СВЧ-устройствах пленок BSTO с малым содержанием Ва (температура фазового перехода (T_c) которых лежит в диапазоне 150–200 К) позволяет достигать сочетания высокой диэлектрической нелинейности и низких СВЧ-потерь [11,12]. В этом случае для дальнейшего улучшения СВЧ-характеристик устройства целесообразен поиск технологических решений, направленных на уменьшение количества заряженных дефектов в пленке или на компенсацию их влияния на электрофизические характеристики.

Существенный вклад в возникновение заряженных дефектов в оксидных СЭ вносят вакансии по кислороду, в связи с тем, что атомы металла могут отдавать электроны в зону проводимости, не будучи связанными с атомами кислорода. Таким образом, кислородные вакансии обладают донорными свойствами, что приводит к возрастанию СВЧ-потерь.

Сегодня во многих работах предпринимаются попытки компенсировать влияние кислородных вакансий на свойства СЭ, введение в состав материала различных добавок [13–16]. Избирательное вхождение примеси в определенные области СЭ-фазы приводит к созданию искусственной гетерогенной системы, по свойствам отличающейся от чистого сегнетоэлектрика, что позволяет, в частности, уменьшить СВЧ-потери материала [15,16]. Легирование титаната бария–стронция Mg-содержащими добавками признано одним из эффективных способов снижения СВЧ-потерь материала в основном применительно к составам с повышенным содержанием Ва (более 50%), так как добавки Mg снижают также и ϵ , и, как следствие, управляемость [14,15].

В настоящей работе авторы исследовали слияние компонентного состава СЭ на электрофизические свойства пленок BSTO. Особенностью является наличие в их составе линейной Mg-содержащей добавки. Информация, позволяющая обобщить данные по влиянию компонентного состава пленок BSTO с Mg-добавкой на элек-

трофизические параметры планарных варикондов на их основе, а также информация о влиянии Mg-содержащей добавки на пленки BSTO с низким содержанием Ва, на сегодняшний день отсутствует.

Настоящая работа посвящена выбору компонентного состава СЭ-пленок с Mg-содержащей добавкой, отвечающего наилучшему сочетанию высокой диэлектрической нелинейности и низких СВЧ-потерь.

1. Экспериментальная часть

Для осаждения СЭ-пленок различного состава использовались керамические мишени с содержанием титаната бария 25, 30, 40, 50, 70 и 90%, которые изготавливались из шихты предварительно синтезированных титанатов бария и стронция с добавлением 1% Mg-содержащей добавки сверх 100% материала мишени по весу. Компоненты шихты в разных соотношениях смешивались в вибромельнице сухим способом в течение 2 h. Для оформления мишеней по методу прессования в шихту вводилась органическая связка (10% раствор ПВС). Отпрессованные заготовки мишеней и тестовых образцов в виде дисков обжигались в электрической камерной печи на воздухе при оптимальной температуре спекания для каждого состава в интервале 1460–1560°C. Спеченные заготовки мишени и образцов для тестирования шлифовались до заданных размеров.

Пленки BSTO осаждались с помощью метода ВЧ-магнетронного распыления керамических мишеней, полученных вышеописанным способом. Температура подложек поддерживалась на уровне 800°C. В качестве рабочего газа использовался чистый кислород. Перед процессом осаждения проводилось предраспыление мишени в стороне от подложкосодержателя в течение 20 min. После осаждения образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью 2–3°C/min. Толщина осажденных пленок составляла 1 μm . Параметры технологического процесса осаждения пленок BSTO выбирались на основе предыдущих исследований [11].

Рентгенографическое исследование керамических и пленочных образцов выполнялось на дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_α , Ni-фильтр).

Электрические характеристики СЭ-материала мишеней, такие как диэлектрическая проницаемость, ее управляемость постоянным электрическим полем и тангенс угла диэлектрических потерь, измерялись на частоте 3.5 GHz. Измерения ϵ и $\text{tg } \delta$ проводились на образцах в виде дисков диаметром 6 mm и толщиной ~ 0.5 –3 mm по методу волноводно-диэлектрического резонатора. Коэффициент управления сегнетокерамики измеряли на металлизированных образцах толщиной 3 mm в специальной камере при подаче постоянного напряжения 5 kV [16].

Для исследования электрофизических характеристик пленочных образцов на поверхность пленок BSTO с помощью метода термического испарения были нанесены

медные электроды с адгезионным подслоем хрома. Линейные размеры планарных конденсаторов были следующими: толщина хрома — 25 нм, толщина меди — 1 мкм, зазор между электродами — 5 мкм.

Управляемость n и уровень диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерялись на частоте 3 ГГц при комнатной температуре в СВЧ-резонаторе на основе коаксиальной линии, в который измеряемый конденсатор включался как сосредоточенная емкость. Собственная добротность резонатора составляла ~ 700 . Напряжение смещения, прикладываемое к конденсаторам U , менялось в диапазоне 0–210 В, что соответствовало напряженности поля в зазоре $E = 0\text{--}45 \text{ В}/\mu\text{м}$.

Температурные характеристики конденсаторов измерялись на частоте 1 МГц в температурном диапазоне 78–400 К.

2. Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), все керамические объемные образцы исследованных составов представляют собой твердые растворы со структурой кубического перовскита. Параметры элементарной ячейки линейно увеличиваются с повышением концентрации титаната бария в твердом растворе BSTO, как показано на рис. 1. Исследованные образцы содержат дополнительные фазы — в основном перовскита с параметром ячейки, отличающимся от параметра основной фазы, а также фазы полититанатов бария. Общее содержание примесных фаз суммарно не превышает 3–5% и практически не влияет на линейность зависимости параметра решетки основной фазы со структурой перовскита от содержания титаната бария в составе образцов.

Таким образом, данные РФА подтверждают образование непрерывного ряда твердых растворов BSTO в широкой области концентраций. Все осажденные из данных мишеней пленки имеют только одну фазу — кубическую

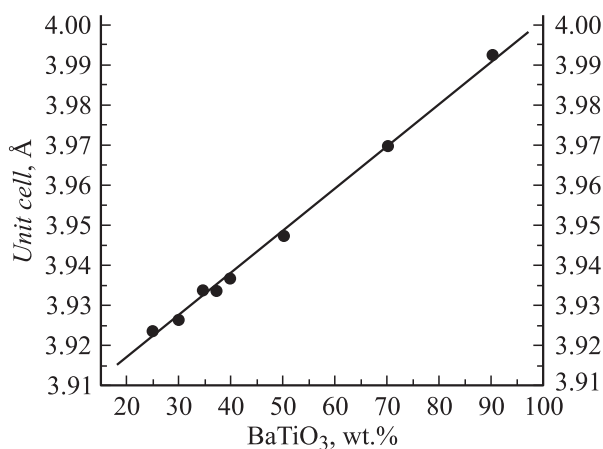


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки фазы перовскита от содержания титаната бария в объемных образцах твердого раствора BSTO.

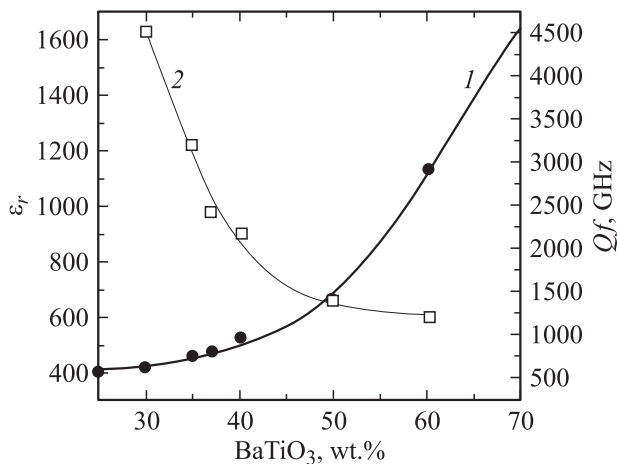


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и произведения Q и f на частоте 3.5 ГГц (2) образцов от содержания титаната бария в твердых растворах BSTO.

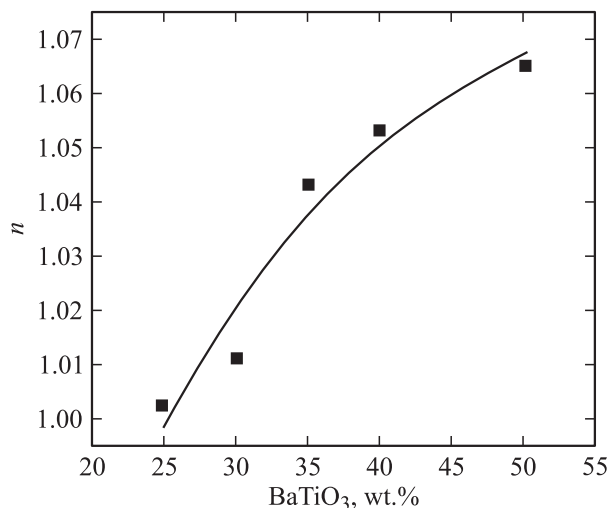


Рис. 3. Зависимость управляемости $\epsilon(n)$ при $E = 20 \text{ кВ}/\text{см}$ образцов от содержания титаната бария в твердых растворах BSTO.

перовскит, параметр элементарной ячейки которого, как правило, несколько ниже параметра решетки основной фазы перовскита в соответствующей мишени.

На рис. 2 приведены значения электрических параметров объемных образцов керамики (ϵ и произведение добротности $Q \approx 1/\text{tg } \delta$ на частоту f) в зависимости от концентрации бария в твердых растворах BSTO. Как видно из рисунка, уменьшение содержания бария в твердом растворе приводит к снижению ϵ , что сопровождается значительным уменьшением управляемости (рис. 3), и резкому повышению уровня добротности образцов. Такое поведение электрофизических параметров керамических образцов BSTO обусловлено уменьшением температуры фазового перехода из СЭ в параэлектрическое состояние со снижением концентрации бария в твердом растворе [10,16].

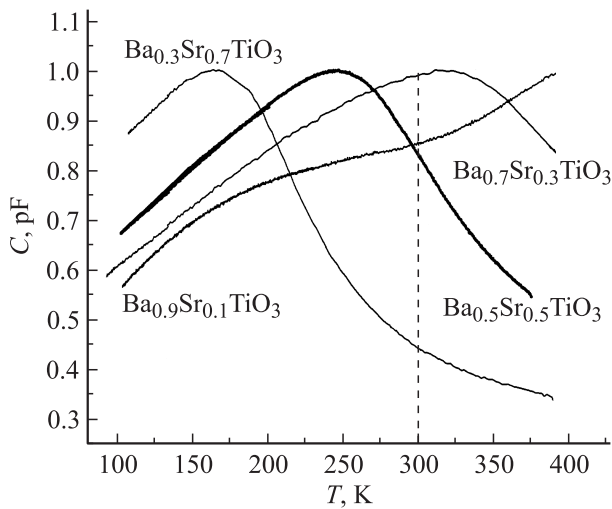


Рис. 4. Температурные зависимости емкостей варикондов от компонентного состава пленок BSTO.

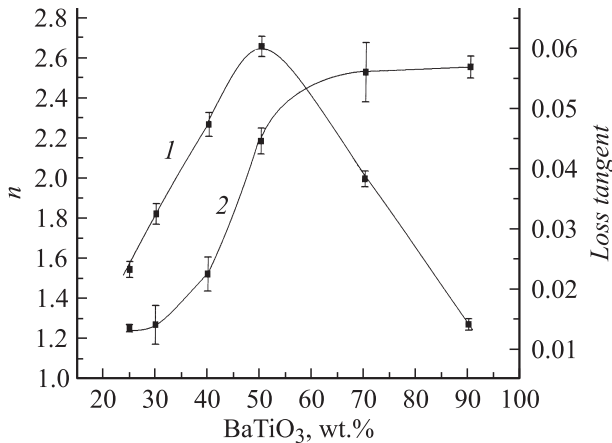


Рис. 5. Графики зависимостей управляемости варикондов (1) и тангенса потерь (2) от компонентного состава пленок BSTO.

Температурные зависимости емкостей пленочных варикондов при нулевом смещающем напряжении для разных составов мишени, соответствующих 30, 50, 70 и 90% титаната бария в твердом растворе, приведены на рис. 4. Согласно приведенным данным, температуры фазовых переходов исследованных пленок с точностью до 10% соответствуют температурам фазовых переходов объемных керамических образцов соответствующего состава [8].

Из рис. 4 следует, что пленки BSTO с 30- и 50%-ным содержанием Ва находятся при комнатной температуре в параэлектрической фазе. При этом демонстрируют большее значение диэлектрической проницаемости, что позволяет рассчитывать на большую управляемость. Комнатная температура для составов с содержанием Ва 70 и 90% приходится на область сегнетоэлектрической фазы, что неизбежно влияет на увеличение

диэлектрических потерь за счет спонтанно поляризованных областей [8].

На рис. 5 приведен график управляемости (1) и тангенса потерь (2) СЭ-планарных конденсаторов на основе тонких пленок BSTO в зависимости от компонентного состава пленки. Наибольшее значение управляемости (до 2.8) достигается при составе с 50%-ным содержанием Ва, но при этом с увеличением содержания Ва в пленках наблюдается существенное возрастание уровня СВЧ-потерь. Таким образом, требованиям разработчиков СВЧ-устройств по потерям ($\text{tg } \delta \leq 0.03$ на $f = 3 \text{ GHz}$) удовлетворяют пленки с содержанием Ва не более 40%.

Выбор компонентного состава, наиболее полно соответствующего требованиям СВЧ-применений, может быть сделан на основе сравнения фактора качества образцов различных составов, который определяется эффективностью перестройки емкости и величиной потерь в конденсаторе.

Коммутационный фактор качества (K) численно определяется следующим соотношением:

$$K = \frac{(n - 1)^2}{n \text{tg } \delta_1 \text{tg } \delta_2}. \quad (1)$$

Согласно (1), СВЧ-устройство будет удовлетворять условиям по заданной величине нелинейности и допустимым внутренним потерям, если СЭ-элемент, положенный в основу конструкции устройства, удовлетворяет условию $K \geq 1000$ [17].

Результаты расчета фактора качества по формуле (1) в зависимости от состава пленок, приведенные на рис. 6, позволяют сделать вывод, что наибольшее значение коэффициента качества достигается при использовании мишени состава 30% Ва+Mg (максимум 3400). По нашему мнению, такое улучшение фактора качества связано с уменьшением СВЧ-потерь в материале за счет компенсации кислородных вакансий примесью Mg.

Согласно литературе [18,19], пленки BSTO, полученные распылением стехиометрических мишеней, зача-

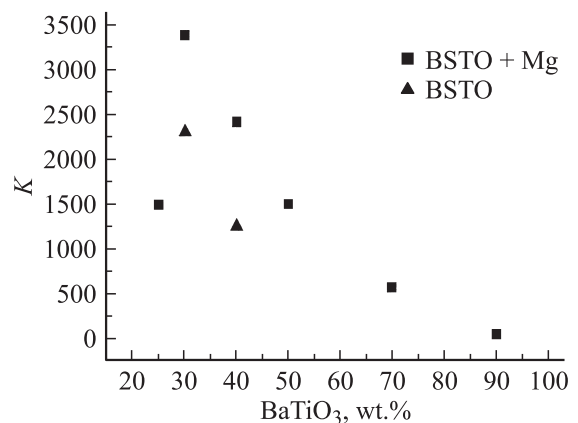


Рис. 6. Зависимость фактора качества K от компонентного состава пленок BSTO.

стую обладают дефицитом по кислороду, т.е. в подрешетке кислорода присутствуют вакансии. Ионы титана Ti^{+4} , расположенные вблизи кислородных вакансий, предположительно могут захватывать свободные электроны, превращаясь в Ti^{+3} . Наличие же ионов Ti^{+3} в решетке приводит к возникновению „прыжковой“ проводимости, когда электроны могут перемещаться между различными ионами титана Ti^{+3} , повышая диэлектрические потери. Примесь Mg^{2+} может выступать как акцептор свободных электронов, предотвращая превращение Ti^{+4} в Ti^{+3} . При этом остается неясным находится ли Mg^{2+} в межузельном состоянии, в межблочном пространстве [20] или же замещает в решетке ион Ti , с которым он имеет близкие ионные радиусы (0.65 Å для Mg^{2+} и 0.68 Å для Ti^{+4}), с одновременным образованием вакансии по кислороду [21].

Таким образом, значительное увеличение фактора качества исследуемых образцов при сохранении достаточной для СВЧ-применений управляемости за счет снижения концентрации Ва в составе пленки и использования Mg-содержащей добавки позволяет рассчитывать на разработку перспективных СВЧ-устройств на основе исследованных СЭ-материалов.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что изменение содержания Ва и СЭ-пленках позволяет определить оптимальный с точки зрения СВЧ-применений компонентный состав СЭ-варикондов, а Mg-содержащие добавки позволяют существенно снизить потери устройств на СВЧ.

Пленки с процентным содержанием Ва 30% и Mg-содержащей добавкой и соответственно планарные вариконды на их основе показывают низкий уровень СВЧ-потерь с достаточно высокой управляемостью, что позволяет говорить об их преимуществах перед остальными исследованными составами для использования в СВЧ-устройствах.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры России“ и АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“.

Список литературы

- [1] Вендик О.Г. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1441–1445.
- [2] Самойлова Т.Б., Козырев А.Б., Тумаркин А.В., Николаенко А.М., Гагарин А.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 85–93.
- [3] Тумаркин А.В., Михайлов А.К., Алтынников А.Г. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 18. С. 14–19.
- [4] Dipankar G., Laughlin B., Nath J., Kingon A.I., Steer M.B., Maria J.-P. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 496. N 2. P. 669–673.
- [5] Гайдуков М.М., Гагарин А.Г., Козырев А.Б., Разумов С.В., Тумаркин А.В., Алтынников А.Г. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 13. С. 50–55.
- [6] Kozyrev A., Ivanov A., Soldatenkov O., Tumarkin A., Ivanova S., Kaydanova T., Perkins J.D., Alleman J., Ginley D.S., Sengupta L., Chiu L., Zhang X. // Integrated Ferroelectrics. 2003. Vol. 55. N 1. P. 847–852.
- [7] Kozyrev A., Osadchy V., Kosmin D., Tumarkin A., Kaydanova T., Ginley D. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 022905.
- [8] Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. М.: Сов. радио, 1979. 272 с.
- [9] Вендик О.Г., Рогачев О.В. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 95. Вып. 17. С. 62–65.
- [10] Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N. // J. of Electroceramics. 2003. Vol. 11. P. 5–66.
- [11] Razumov S., Tumarkin A., Gaidukov M., Gagarin A., Kozyrev A., Vendik O., Ivanov A., Buslov O., Keys V., Sengupta L.C., Zhang X. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. N 9. P. 1675–1677.
- [12] Vendik O.G., Razumov S.V., Tumarkin A.V., Nikol'skii M.A., Gaidukov M.M., Gagarin A.G. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 022902.
- [13] Карманенко С.Ф., Дедык А.И., Исаков Н.Н. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 136–140.
- [14] Cole M.W., Joshi P.C., Ervin M.H., Wood M.C., Pfeffer R.L. // Thin Solid Films. 2000. Vol. 374. P. 34–41.
- [15] Nenasheva E.A., Kartenko N.F., Gaidamaka I.M., Trubitsyna O.N., Redozubov S.S., Dedyk A.I., Kanareykin A.D. // J. European Ceramic Society. 2009 (2010). Vol. 30. P. 395–400.
- [16] Сибирцев С.В., Матвейчук В.Ф., Карих Н.М., Серов А.В., Ярмашов В.А., Симкин В.А., Ненашева Е.А., Трубицина О.Н. // Мир измерений. 2007. № 6. С. 7–11.
- [17] Вендик О.Г. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1441–1445.
- [18] Su B., Button T.W. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N 3. P. 1382–1385.
- [19] Cole M.W., Nothwang W.D., Hubbard D., Ngo E., Ervin M. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 11. P. 9218.
- [20] Itoh T., Igarashi H. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. P. 401.
- [21] Horwitz J.S., Chang W., Carter A.C., Pond J.M., Kirchoefer S.W., Christy D.B., Levy J., Hubert C. // Integrated Ferro. 1998. Vol. 22. P. 799.