

## Исследование начальных стадий роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция методом рассеяния ионов средних энергий

© А.В. Тумаркин<sup>1</sup>, И.Т. Серенков<sup>2</sup>, В.И. Сахаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: thinfilm@eltech.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2010 г.)

Исследованы начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция  $\text{BaSrTiO}_3$ , осажденных на монокристаллические подложки сапфира, методом рассеяния ионов средних энергий. Обнаружено, что в зависимости от температуры осаждения происходит изменение механизмов формирования сегнетоэлектрической пленки, что обусловлено сменой механизма массопереноса осаждаемых атомов. Показано, что минимальная толщина сплошной пленки сегнетоэлектрика на сапфире составляет порядка 6 нм.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов № 02.513.11.3136, 02.740.11.0231, 02.740.11.0465, П 1233, П 689.

В последнее время неуклонно возрастает интерес к сегнетоэлектрикам (СЭ) как к материалам для создания электронных приборов сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона. Он обусловлен сильной зависимостью диэлектрической проницаемости данных материалов от приложенного электрического поля, а также такими преимуществами СЭ, как высокое быстродействие, высокие рабочие мощности, высокая радиационная стойкость, низкий уровень СВЧ-потерь. Указанные преимущества обеспечивают более высокий фактор качества по сравнению с полупроводниками и ферритами в частотном диапазоне свыше 1 GHz [1,2]. Это позволяет создавать на основе сегнетоэлектрических материалов перспективные электрически управляемые приборы, такие как варакторы, фазовращатели, перестраиваемые фильтры, фазированные антенные решетки [3–8].

Электронные приборы, принцип действия которых основан на использовании сегнетоэлектрических материалов, обычно содержат многослойные структуры. Их качество в значительной мере зависит от совершенства границ раздела между слоями.

Свойства тонких пленок (размеры кристаллитов, образование дефектов, стехиометрия состава пленки и наличие включений вторичных фаз) в существенной мере зависят от тех условий, при которых осуществляются зарождение пленки на подложке и начальные этапы ее роста.

Согласно современной теории гетерогенного зародышеобразования многокомпонентных систем, при осаждении из газовой фазы рост тонких пленок наиболее вероятен посредством двух механизмов: а) образование трехмерных (куполообразных) зародышей за счет падения частиц из первичной питающей фазы непосредственно на поверхность зародыша (островковый рост); б) формирование двумерных (дискообразных) зародышей за счет присоединения к периферии зародыша

адсорбированных атомов (адатомов), перемещающихся за счет диффузии по поверхности подложки (послойный рост) [9].

Преобладание того или иного механизма роста в общем случае определяется согласованием кристаллических решеток пленки и подложки, структурой и температурой подложки и плотностью потока осаждаемых компонентов [10,11].

В [9] показано, что в зависимости от структуры и температуры подложки время жизни адатома и размеры критических зародышей на поверхности подложки могут меняться в широких пределах, приводя к смене механизмов массопереноса, а следовательно, и роста пленки. Так, при низких температурах подложки, как правило, преобладает механизм поверхностной диффузии, который обуславливает образование мелкоблочной пленки с близкими размерами кристаллитов. При высоких температурах реализуется массоперенос через газовую фазу, приводящий к росту пирамидальных островков. В этом случае наблюдается сильный разброс островков по размерам.

Исследование начальных стадий формирования новой фазы на поверхности подложки позволяет выявить взаимосвязи между механизмами роста пленок и их структурными, а следовательно, и электрическими характеристиками. Управление структурными характеристиками пленок путем выбора соответствующих технологических параметров их роста позволит получать сегнетоэлектрические пленки с требуемыми электрофизическими параметрами (высокая нелинейность, низкие потери, температурная стабильность, быстродействие, отсутствие релаксации емкости).

Настоящая работа посвящена исследованию сверхтонких сегнетоэлектрических пленок на монокристаллической подложке и выявлению влияния технологических

Характеристики исследованных пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 

Номер образца	$T, ^\circ C$	$t, \text{min}$	$X_{\text{med}}, \text{nm}$	$\sigma, \text{nm}$	$\sigma/X_{\text{med}}$	$x$	$C, \%$
1913	800	1	1.57	0.91	0.58	0.32	28
1915	800	2	2.27	1.34	0.59	0.34	26
1916	800	3	3.70	1.57	0.42	0.32	40
1917	800	5	4.40	1.93	0.44	0.32	58
1918	800	10	6.21	1.35	0.22	0.3	100
1935	880	3	4.03	2.26	0.57	0.23	32
1937	700	3	3.53	1.32	0.38	0.23	44
1938	600	3	2.97	0.81	0.27	0.25	52

параметров на зародышеобразование и механизмы формирования пленок.

В настоящей работе были исследованы начальные стадии роста сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция  $BaSrTiO_3$  (BSTO), осажденных на монокристаллические подложки из сапфира  $Al_2O_3$  ( $r$ -срезу). Исследуемые в работе пленки BSTO были получены ионно-плазменным распылением керамической мишени. Выбор состава распыляемой мишени и температурного диапазона осаждения пленок сделан на основе результатов предыдущих исследований, позволивших определить область технологических параметров для получения сегнетоэлектрических пленок с электрофизическими характеристиками, достаточными для СВЧ-применений [12,13]. Температура подложек контролировалась с помощью термопары, расположенной под подложкодержателем, температура которого изменялась в диапазоне от 600 до 880 $^\circ C$ . В качестве рабочего газа использовался чистый кислород. Перед процессом осаждения проводилось предварительное распыление мишени в сторону от подложкодержателя в течение 30 min. После осаждения образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью порядка 2–3 $^\circ C/min$ .

Структура пленок толщиной 1.5–6 nm 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 MeV в РОР и десятки-сотни keV в РИСЭ). Снижение энергии ионного пучка позволяет за счет применения электростатических анализаторов энергий обратнo рассеянных ионов получить высокое (до 0.5 nm) разрешение по глубине, что особенно важно при исследовании начальных стадий роста пленок. В настоящей работе в качестве зондирующих применялись пучки ионов  $He^+$  с энергиями 100, 150 и 230 keV. Угол рассеяния составлял 120 $^\circ$ .

Для каждого образца были получены энергетические спектры рассеянных ионов в режиме каналирования  $Y_c(E)$  и при произвольной ориентации  $Y_r(E)$ . На основании зависимости  $Y_r(E)$  путем сопоставления экспериментально измеренных спектров с расчетными определялись состав пленок, их толщина, а также разброс в толщине и степень покрытия подложки плен-

кой [10]. Характерный пример сопоставления экспериментального и расчетного спектров (образец № 1935) приведен на рис. 1.

В работе исследовались две серии образцов. В первой серии изменяемым фактором была температура подложки, во второй — толщина осаждаемых пленок. Остальные технологические параметры (плотность потока осаждаемых компонентов, мощность разряда, давление рабочего газа) поддерживались неизменными для обеих серий. Полученные результаты для исследованных пленок приведены в таблице. В ней указаны температура  $T$  и время  $t$  осаждения образцов, средняя толщина пленки  $X_{\text{med}}$ , а также разброс в толщине  $\sigma$ , состав пленок и степень покрытия подложки пленкой  $C$ .

Зависимости степени покрытия пленкой подложки, средней толщины островковой пленки и разброса островков по высоте от температуры подложки (образцы № 1916, 1935–1938) приведены на рис. 2,3. Время осаждения данных образцов составляло 3 min.

Из рис. 2 и 3 хорошо видно, что при уменьшении температуры подложки наблюдается одновременное увеличение степени заполнения пленкой подложки и уменьшение толщины островковой пленки (высоты островков). Это указывает на то, что при низких температурах подложки площадь островков растет быстрее, чем их

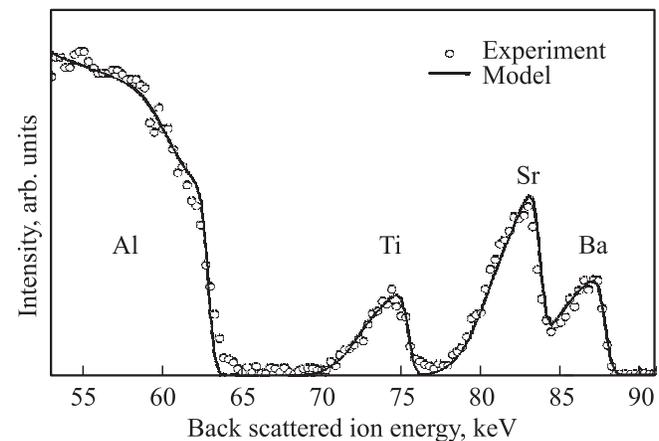


Рис. 1. Сопоставление экспериментального и расчетного спектров обратного рассеяния ионов  $He^+$  с начальной энергией 100 keV от пленки BSTO.

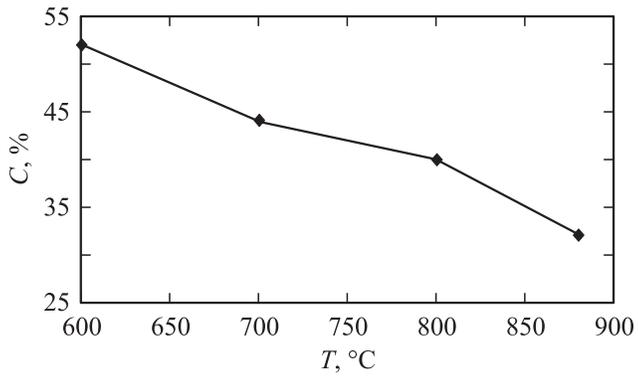


Рис. 2. Зависимость степени покрытия подложки пленкой от температуры осаждения при времени осаждения  $t = 3$  min.

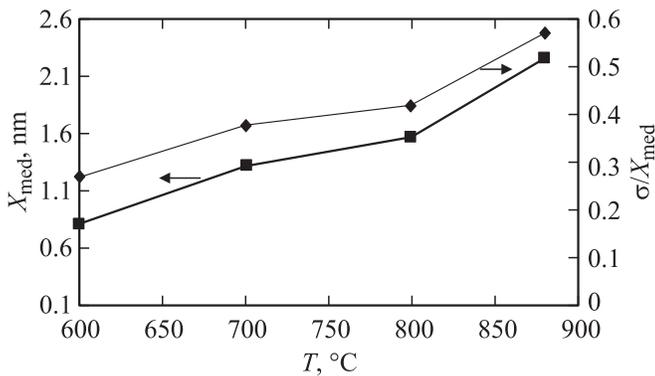


Рис. 3. Зависимость толщины пленки и отношения  $\sigma/X_{med}$  от температуры осаждения при времени осаждения  $t = 3$  min.

высота, в силу присоединения диффундирующих по поверхности атомов к боковой поверхности островков, т.е. реализуется механизм массопереноса посредством поверхностной диффузии. Напротив, при высоких температурах осаждения преобладает диффузия через газовую фазу, что приводит к быстрому росту островков в высоту. Из рис. 3 следует, что отклонение высоты островков от среднего значения  $\sigma/X_{med}$ , характеризующее рельеф поверхности растущей пленки, уменьшается при снижении температуры осаждения. Это свидетельствует о том, что при снижении температуры подложки происходит изменение формы зарождающихся островков с пирамидальной на дискообразную, что определяется преобладающим при низких температурах осаждения механизмом массопереноса посредством поверхностной диффузии. Это приводит к изменению структуры растущей пленки с крупноблочной (с большим разбросом блоков по размерам) на мелкодисперсную, состоящую из большого количества одинаковых кристаллитов.

Для пленок разных толщин, осажденных на сапфир при температуре подложки  $800^\circ\text{C}$  (образцы № 1913–1918), начиная с толщины 6 nm (рис. 4) наблюдается полное покрытие подложки пленкой. Минимальная толщина сплошной пленки при прочих равных условиях

определяется межфазной связью материалов растущей пленки и подложки. В случае пленок BSTO межфазная связь пленки с сапфировой подложкой слабее, чем с подложкой титаната стронция (сплошная пленка BSTO образуется при толщине  $\sim 5$  nm), но сильнее, чем в случае подложки оксида магния (минимальная толщина сплошной пленки  $\sim 25$  nm) [11]. Для исследованных пленок неоднородность толщины пленки  $\sigma$  существенно превосходит постоянную решетки BSTO (см. таблицу), что свидетельствует об островковом механизме роста пленок при данной температуре. Тенденция же сглаживания рельефа поверхности при росте толщины, приведенная на рис. 4, указывает на то, что по мере увеличения толщины пленки межфазная связь между пленкой и подложкой ослабевает, рост пленки становится однородным, что приводит в дальнейшем к образованию текстуры [13].

Сравнительный анализ спектров обратно рассеянных ионов каналированного и случайно ориентированного пучков показывает практически полное отсутствие каналирования для всех образцов, что характерно для поликристаллических пленок. Это обстоятельство объясняется тем, что поверхность сапфира  $r$ -среза (1102) характеризуется ромбоэдрической решеткой, не согласующейся с решеткой BSTO ни по форме, ни по размерам. В данном срезе на поверхность подложки выводится ромб со стороной  $\sim 0.514$  nm, что можно сопоставить с постоянной решетки  $0.367$  nm, при повороте базовой плоскости на  $45^\circ$  [14]. Таким образом, подложка оказывает сжимающее влияние на осаждаемую пленку BSTO.

Выполненные по описанной выше методике исследования начальных стадий роста пленок  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  на подложках монокристаллического сапфира позволили выявить ряд особенностей этого процесса, определяемых как согласованием между пленкой и подложкой по размерам и форме кристаллических решеток, так и технологическими параметрами осаждения и сделать ряд выводов, приведенных далее.

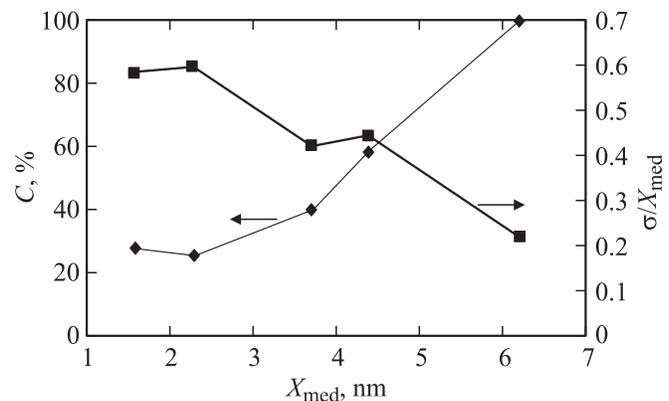


Рис. 4. Зависимость степени покрытия подложки пленкой и отношения  $\sigma/X_{med}$  от толщины пленки при температуре осаждения  $800^\circ\text{C}$ .

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные подтверждают сделанные в работе [9] на основании теоретических оценок выводы о том, что на начальном этапе осаждения многокомпонентной пленки в зависимости от режима осаждения, определяемого температурой и структурой подложки, можно осуществить два вида островкового роста. Первый — рост достаточно гладких однородных островков, приводящий к формированию мелкодисперсной пленки, реализуемый при поверхностной диффузии компонентов. Второй — рост пирамидальных островков с большим разбросом толщины пленки на покрытой части подложки, ведущей к разбросу в размере конечных кристаллитов. Он возможен при массопереносе посредством газовой фазы.

При осаждении пленки BSTO на подложку сапфира в описанных технологических условиях при температуре подложки порядка  $600^{\circ}\text{C}$  преобладает механизм массопереноса посредством поверхностной диффузии. Площадь островков растет быстрее, чем их высота, в силу присоединения диффундирующих по поверхности атомов к боковой поверхности островков. Данный процесс противоположен присоединению атомов, диффундирующих через газовую фазу, к верхней поверхности островков при температуре осаждения  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ .

Для пленок, осажденных на сапфире при температуре подложки  $800^{\circ}\text{C}$ , начиная с толщины 6 nm наблюдается полное покрытие подложки пленкой, но большое значение относительной неоднородности толщины  $\sigma/X_{\text{med}}$  указывает на преимущественный рост пирамидальных островков. Отметим, что наибольшее теоретическое значение данной величины, соответствующее островкам пирамидальной или конической формы, составляет 0.76 [10].

## Список литературы

- [1] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. *J. Electroceram.* **11**, 5 (2003).
- [2] P. Bao, T.J. Jackson, X. Wang, M. Lancaster. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 1 (2008).
- [3] А.Б. Козырев, А.В. Иванов, О.И. Солдатенков, С.В. Разумов, А.В. Тумаркин, С.Ю. Айгунова. *Письма в ЖТФ* **27**, 12, 16 (2001).
- [4] G. Dipankar, B. Laughlin, J. Nath, A.I. Kingon, M.B. Steer, J.-P. Maria. *Thin Solid Films* **496**, 669 (2006).
- [5] А.Б. Козырев, М.М. Гайдук, А.Г. Гагарин, А.В. Тумаркин, С.В. Разумов. *Письма в ЖТФ* **28**, 6, 51 (2002).
- [6] A.V. Kozyrev, V.N. Osadchy, D.M. Kosmin, A.V. Tumarkin, T. Kaydanova, D. Ginley. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022 905 (2007).
- [7] A. Kozyrev, A. Ivanov, O. Soldatenkov, A. Tumarkin, S. Ivanova, T. Kaydanova, J.D. Perkins, J. Alleman, D.S. Ginley, L. Sengupta, L. Chiu, X. Zhang. *Integrated Ferroelectrics* **55**, 847 (2003).
- [8] S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, A.G. Gagarin, M.V. Sisa, M.M. Gaidukov, P.V. Mironenko, A.V. Zemtsov. *Integrated Ferroelectrics* **55**, 871 (2003).
- [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] V.V. Afrosimov, R.N. Il'in, S.F. Karmanenko, F.F. Melkov, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov. *Thin Solid Films* **492**, 146 (2005).
- [11] В.В. Афросимов, Р.Н. Ильин, С.Ф. Карманенко, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков. *ФТТ* **45**, 6, 1070 (2003).
- [12] 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).
- [13] А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Г. Алтынников. *Письма в ЖТФ* **34**, 18, 14 (2008).
- [14] М.П. Шаскольская. *Акустические кристаллы*. Наука, М. (1982). 630 с.