

06

## Структура и диэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната бария, полученных ВЧ магнетронным распылением

© А.В. Тумаркин<sup>1</sup>, С.В. Разумов<sup>1</sup>, А.Г. Гагарин<sup>1</sup>, А.Г. Алтынников<sup>1</sup>, В.М. Стожаров<sup>2</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>3</sup>, С.В. Сенкевич<sup>3</sup>, И.П. Пронин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2015 г.

Субмикронные тонкие слои  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  *in situ* выращены методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени ( $x = 0.50$ ) на подложке Pt/*r*-срез лейкосапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что состав сегнетоэлектрического слоя не соответствует составу распыляемой мишени и сдвигается в сторону цирконата бария. Обсуждаются причины подобного поведения. Полученные образцы характеризуются высокими пробивными напряжениями (1 MV/cm и выше). Исследованы структурные и высокочастотные диэлектрические свойства, выявлена высокая управляемость емкости тонких слоев.

Твердые растворы  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) в значительной степени являются аналогом хорошо известных и исследованных твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST). С ростом содержания атомов циркония в твердых растворах BZT наблюдается аналогичная твердым растворам BST последовательность в смене модификаций сегнетоэлектрической фазы, температура Кюри падает, а в области концентраций, близких к  $x = 100\%$ , сегнетоэлектрические свойства исчезают [1–4]. Разница между титанатом стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) и цирконатом бария ( $\text{BaZrO}_3$ ) заключается в том, что первый относится к типу так называемых виртуальных сегнетоэлектриков, а второй — к параэлектрикам. В твердых растворах, у которых температура Кюри располагается вблизи комнатной температуры, величина диэлектрической проницаемости в

максимуме достигает значительных величин  $(2-3) \cdot 10^4$ , благодаря чему ВЗТ являются эффективными бессвинцовыми материалами для создания керамических конденсаторов с высокой емкостью и электрострикционных преобразователей [4,5]. Высокие значения диэлектрической проницаемости и электрострикционной деформации могут быть следствием сосуществования в твердых растворах ВЗТ различных модификаций сегнетоэлектрической фазы [2,4].

С ростом  $x$  (выше 0.15) температура Кюри в ВЗТ смещается в область отрицательных температур, а при  $x > 0.30$  фазовый переход начинает носить релаксорный характер [6]. Исследование тонких пленок ВЗТ таких составов показало, что они характеризуются достаточно высокой диэлектрической нелинейностью и низкими значениями диэлектрических потерь (1–4%) и, наряду с пленками BST, рассматриваются как перспективные материалы для СВЧ-электроники в качестве элементов СВЧ-фильтров, линий задержки, управляемых полем конденсаторов с переменной емкостью и т.д. [7–11]. Важным преимуществом твердых растворов ВЗТ перед BST являются меньшие величины диэлектрической релаксации и меньшие значения токов утечки, а также возможность их использования при приложении больших полей смещения [10]. Следует отметить, что в данных работах приводятся экспериментальные данные по диэлектрическим потерям в емкостных структурах ( $\text{tg } \delta$ ) в частотном диапазоне 1 kHz–1 MHz ( $\text{tg } \delta$  лежит в диапазоне 0.02–0.05 для разных образцов). Эти данные не позволяют сделать вывод о применимости полученных пленок в СВЧ-диапазоне.

Предполагается, что близость ионных радиусов атомов Zr и Ti позволяет формировать более плотную (и потому более качественную) кристаллическую решетку с меньшей концентрацией точечных дефектов. Анализ опубликованных работ показал, что электрические характеристики тонких пленок ВЗТ зависят от целого ряда факторов, таких как состав (соотношение атомов Zr/Ti), способ их выращивания, тип подложки и подслоев, технологические параметры осаждения тонких пленок, их последующая термообработка и т.д. [6–11].

Целью настоящей работы являлось получение, исследование структуры и высокочастотных диэлектрических свойств тонких слоев ВЗТ в параэлектрическом состоянии, выращенных *in situ* методом ВЧ магнетронного распыления керамической мишени с высоким содержанием атомов циркония в твердом растворе ( $x = 0.5$ ) на подложке сапфира

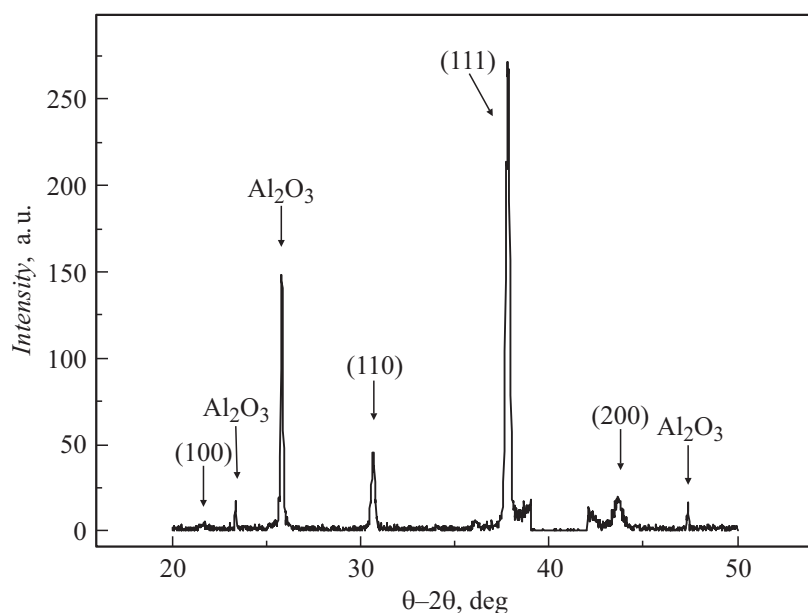
с целью их дальнейшего применения в составе нелинейных элементов сверхвысокочастотного диапазона.

Тонкие пленки ВЗТ были получены высокочастотным магнетронным распылением керамической мишени состава  $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ . Выбор состава с высоким содержанием атомов циркония ( $x = 0.50$ ) был связан с необходимостью получения тонких пленок с низкими значениями диэлектрических потерь на СВЧ. Осаждение пленок проводилось либо непосредственно на подложки лейкосапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r$ -срез), либо на подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с платиновыми (Pt) электродами, сформированными методом фотолитографии и ионного травления. Температура подложек ( $T_{\text{sub}}$ ) составляла  $850^\circ\text{C}$ . В качестве рабочего газа использовался кислород при давлении 2 Па, оптимальном с точки зрения как скорости осаждения тонкой пленки, так и условия окисления распыленных атомов и кристаллизации фазы перовскита.

После осаждения сегнетоэлектрического слоя образцы охлаждались в кислороде при атмосферном давлении со скоростью  $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Толщина слоев составляла порядка 500 нм. На поверхности пленок ВЗТ формировались верхние электроды из меди толщиной 1 мкм с адгезионным подслоем хрома. Геометрия электродов соответствовала конструкции плоскопараллельного конденсатора „металл–диэлектрик–металл“ [12].

Фазовый анализ сформированных пленок ВЗТ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, микроструктура и морфология поверхности изучались с использованием растрового электронного микроскопа EVO-40 и атомно-силового микроскопа „Смена“. СВЧ-характеристики: управляемость  $n = \varepsilon(E = 0)/\varepsilon(E_{\text{max}})$  и диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$  измерялись на частоте 1.5 GHz при комнатной температуре. Напряжение смещения  $U_b$ , прикладываемое к конденсаторам, варьировалось в диапазоне  $\pm 20\text{ V}$ , что соответствовало напряженности поля в сегнетоэлектрической пленке  $E \approx \pm 40\text{ V}/\mu\text{m}$ . Температурная зависимость емкости образцов измерялась в диапазоне температур 150–340 К на частоте 1 МГц.

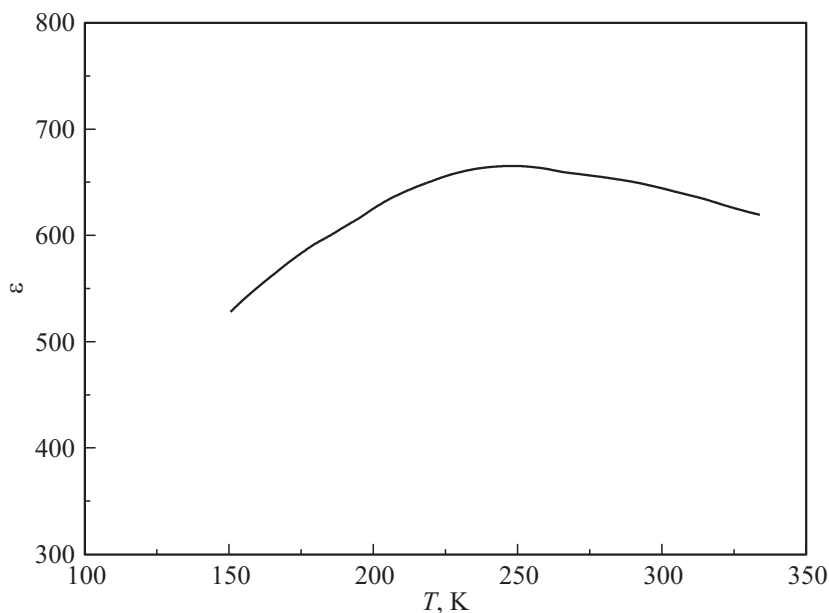
Рентгеновская дифрактограмма, полученная в тонких пленках ВЗТ, выращенных при температуре подложки  $850^\circ\text{C}$ , свидетельствовала о хорошо сформированной поликристаллической перовскитовой структуре (рис. 1). Пленки характеризовались ярко выраженной  $\langle 111 \rangle$ -текстурой роста, а кубический параметр решетки, измеренный при комнатной температуре, составлял  $a = 0.4120\text{ nm}$ . Исходя из фазовой диаграммы



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $\theta-2\theta$  тонких пленок  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ .

для керамических твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaZrO}_3$  и закона Вегарда [2], состав полученной пленки соответствовал  $x = 0.60$  и, таким образом, оказался сдвинутым относительно состава мишени на  $\approx 10\%$  в сторону цирконата бария.

Есть два возможных объяснения подобному изменению состава. Первое связано с различием в температурных коэффициентах линейного расширения пленки BZT и сапфировой подложки ( $9 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно). Меньший коэффициент расширения подложки приводит к формированию растягивающих напряжений и увеличению параметра решетки пленки. Расчеты показывают, что за счет растягивающих сил параметр решетки должен вырасти приблизительно на  $0.2-0.3\%$ , что соответствует изменению состава пленки на  $10-15\%$  в сторону цирконата бария. Другая причина сдвига состава тонкой пленки может быть связана с различием в атомных весах атомов Ti и Zr (Zr в два раза тяжелее Ti), что приводит к большему рассеянию

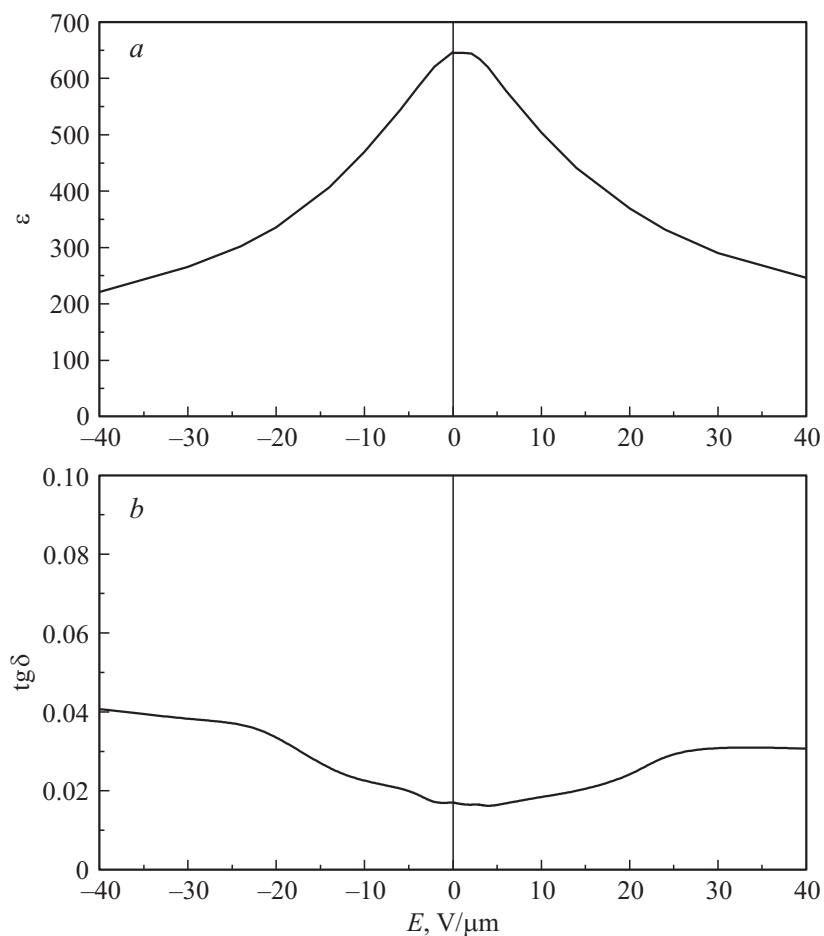


**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости тонкой пленки  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (частота измерения — 1 MHz).

в кислородной плазме более легких атомов титана и соответственно к увеличению доли атомов циркония в осажденной пленке [13].

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости выявила сильное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода (рис. 2). Это размытие может быть связано с сильными растягивающими механическими напряжениями в пленке, величина которых оценивается как  $\approx 400$  МПа.

Исследования морфологии поверхности сегнетоэлектрического слоя показали, что средняя шероховатость поверхности составляла 9–12 нм, а максимальная шероховатость не превышала 20 нм. Размер перовскитовых зерен варьировался в диапазоне 200–300 нм. Это позволило исследовать высокочастотную нелинейность емкости полученных образцов в сильных смещающих электрических полях (рис. 3). Зависимость диэлектрической проницаемости от приложенного поля демонстрирует



**Рис. 3.** Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь тонкой пленки  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (частота измерения 1.5 GHz).

высокую степень управляемости под действием внешнего поля и практически полное отсутствие гистерезисных явлений. СВЧ-измерения показали управляемость  $n \cong 3$  при приложении поля  $40 \text{ V}/\mu\text{m}$  (рис. 3, *a*), при этом средняя величина диэлектрических потерь не превышала 4%

на частоте 1.5 GHz (рис. 3, b). Сравнение полученных данных с аналогичными параметрами для тонких слоев BST показало, что тонкие пленки BZT, сформированные на подложках сапфира методом ВЧ магнетронного распыления, могут быть перспективными для создания на их основе СВЧ управляемых элементов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 13-02-12096 офи м и № 15-02-99476.

## Список литературы

- [1] *Kell R.C., Hellicar N.J.* // Acta Acustica united with Acustica. 1956. V. 6. N 2. P. 235–245.
- [2] *Hennings S.D., Schell A., Simon G.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65. P. 539–544.
- [3] *Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatech J., Setter N.* // J. Electroceram. 2003. V. 11. P. 5–66.
- [4] *Pronin I.P., Rotenberg B.A., Sotnikov A.V., Tarakanov E.A.* // Ferroelectrics. 1999. V. 224. P. 219–226.
- [5] *Ротенберг Б.А.* Керамические конденсаторные диэлектрики / РФФИ. Санкт-Петербург, 2000. 246 с.
- [6] *Dixit A., Majumder S.B., Dobal P.S., Katyar R.S., Bhalla A.S.* // Thin Solid Films. 2004. V. 447–448. P. 284–288.
- [7] *Wang D.Y., Yun P., Wang Y., Chan H.L.W., Choy C.L.* // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2092–2098.
- [8] *Lee S.-J., Kwak M.-H., Moon S.E., Ryu H.-C., Kim Y.-T., Kang K.-Y.* // Integr. Ferroelectr. 2005. V. 77. P. 93–99.
- [9] *Maiti T., Guo R., Bhalla A.S.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 122 909.
- [10] *Hoffmann S., Waser R.M.* // Integr. Ferroelectr. 1997. V. 17. P. 141–152.
- [11] *Reymond V., Payan S., Michau D., Manaud J.-P., Maglione M.* // Thin Solid Films. 2004. V. 467. P. 54–58.
- [12] *Козырев А.Б., Гайдуков М.М., Гагарин А.Г., Алтынников А.Г., Разумов С.В., Тумаркин А.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 13. С. 1–7.
- [13] *Вольяс В.А., Козырев А.Б.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. В. 1(7). С. 196–204.