

06

Сегнетоэлектрические пленки титаната-цирконата бария на сапфировых подложках

© А.В. Тумаркин, М.В. Злыгостов, А.Г. Гагарин, Е.Н. Сапего

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: avtumarkin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 июля 2018 г.

Исследованы структурные и электрофизические свойства пленок титаната-цирконата бария на подложках чистого сапфира и сапфира с платиновым подслоем. Установлено, что материал подложки оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру, фазовый состав пленок и их электрические характеристики. Показано, что емкостные элементы на основе пленок титаната-цирконата бария обеспечивают высокую нелинейность при низком уровне диэлектрических потерь на частоте 2 GHz.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47011.17476

В настоящее время существует устойчивый интерес к сегнетоэлектрическим (СЭ) пленкам, обусловленный возможностью создания на их основе управляемых сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств [1,2]. Наиболее исследованными СЭ-материалами для СВЧ-приложений являются твердые растворы титанатов бария и стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) [3,4], на базе которых реализованы лабораторные макеты варикондов, фазовращателей, управляемых фильтров [5,6].

Тем не менее относительно большие времена медленной релаксации емкости и диэлектрические потери пленок BST стимулируют поиск альтернативных сегнетоэлектрических твердых растворов для СВЧ-применений. Одной из таких альтернатив может стать использование пленок титаната-цирконата бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) по ряду следующих причин: 1) введение в твердый раствор химически более стабильных атомов Zr по сравнению с Ti может привести к уменьшению СВЧ-потерь за счет снижения электронной проводимости между ионами Ti^{4+} и Ti^{3+} ; 2) близость ионных радиусов атомов Zr и Ti (по

сравнению с Ва и Sr в BST) может привести к формированию кристаллической структуры с меньшей концентрацией точечных дефектов, чем в пленках BST; 3) твердые растворы BZT демонстрируют уменьшение величин токов утечки с ростом концентрации циркония, что может положительно сказаться на уровне СВЧ-потерь СЭ-устройства [7].

В настоящее время опубликован ряд работ, в которых исследуются свойства пленок BZT с целью их применения в электрически управляемых устройствах [8–11]. Однако полученные в данных работах образцы демонстрируют сравнительно высокие диэлектрические потери в низкочастотном диапазоне ($\tan \delta$ достигает 0.05 на частоте 1 МГц), что делает невозможным их использование на СВЧ. Принципиальная возможность получения пленок BZT с характеристиками, приемлемыми для СВЧ-приложений, демонстрируется в [12].

Целью настоящей работы является исследование структуры и СВЧ-свойств тонких слоев BZT, выращенных на подложках сапфира при различных температурах осаждения, с целью достижения высоких СВЧ-характеристик и дальнейшего применения в составе нелинейных элементов СВЧ-диапазона.

Осаждение покрытий проводилось методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени состава $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ на подложки чистого сапфира Al_2O_3 (*r*-срез) и сапфира с платиновыми (Pt) электродами, сформированными методом фотолитографии и ионного травления. Температура подложки T_s варьировалась в диапазоне 700–900°C. В качестве рабочего газа использовался чистый O_2 , давление которого составляло 2 Pa. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере кислорода со скоростью 2–3°C/min. Толщина пленок составляла 500 nm.

Кристаллическая структура и фазовый состав пленок исследовались методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-6 на эмиссионной спектральной линии $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Для электрических исследований на основе пленок BZT на сапфире были сформированы планарные конденсаторы, на основе структур BZT/Pt/сапфир — емкостные элементы металл–диэлектрик–металл (МДМ). Верхние электроды конденсаторов были изготовлены термическим осаждением 1 μm пленки Cu с адгезионным подслоем хрома с последующей литографией и химическим травлением. Измерения емкости C и добротности $Q = 1/\tan \delta$ конденсаторов были проведены на частоте 2 GHz с помощью полуволнового полоскового резонатора

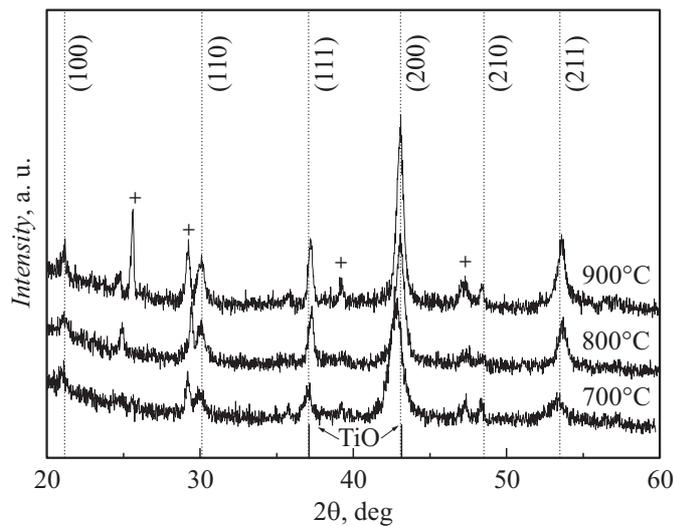


Рис. 1. Дифрактограммы тонких пленок BZT на подложках Al₂O₃.

и векторного анализатора HP 8719C. Резонатор обеспечивает ненагруженную добротность 1000 (точность измерения емкости и добротности составляет 1 и 5% соответственно), а также возможность подачи управляющего напряжения до 1000 V. Управляемость конденсаторов рассчитывалась как отношение емкостей при нулевом и максимальном приложенном напряжении управления ($n = C(0\text{ V})/C(U_{\text{max}})$).

Электрические характеристики многокомпонентных пленок определяются кристаллической структурой материала, компонентным и фазовым составом, размерами кристаллитов, наличием примесных фаз и деформациями кристаллической решетки. Перечисленные факторы существенным образом влияют на диэлектрическую проницаемость СЭ-пленок, а также на нелинейность, потери и быстродействие устройств на их основе. Для разработки сегнетоэлектрических СВЧ-приборов важным является понимание связи между структурными и электрическими свойствами пленок и технологическими условиями их формирования.

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленок BZT, осажденных на сапфир в атмосфере кислорода при различных температурах подложки.

Вертикальными пунктирными линиями обозначены позиции пиков для чистого BaZrO_3 (BZO). Угловые положения рентгеновских рефлексов от исследуемых пленок свидетельствуют о формировании практически чистого цирконата бария, без образования твердого раствора BaZrTiO_3 . Кроме того, на дифрактограммах присутствуют рефлексы от кристаллических фаз оксида титана TiO и полицирконатов бария Ba_2ZrO_4 и $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ (отмеченных крестиком). Формирование многофазной структуры, состоящей из оксида титана и цирконатов бария, можно объяснить кинетикой окисления титана в кислородной среде, когда скорость образования оксида титана значительно превышает скорость формирования титаната-цирконата бария. В этом случае отсутствие свободного Ti на поверхности подложки может являться причиной формирования цирконатов бария вместо твердого раствора BZT.

Иной фазовый состав демонстрируют исследуемые пленки, осажденные на сапфир с платиновым подслоем (рис. 2). В данном случае реализуется рост перовскитных пленок твердого раствора BaZrTiO_3 с текстурой (110) без включений вторичных фаз. На рисунке вертикальными пунктирными линиями слева обозначены угловые положения пиков для чистого BaZrO_3 , линии справа соответствуют положениям рефлексов для состава мишени $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (BZT5/5). Видно, что позиции рефлексов существенно смещаются при увеличении температуры подложки, что для поликристаллических образцов соответствует изменению состава твердого раствора. На вставке к рис. 2 показано изменение углового положения пика $\Delta(111)$ при увеличении T_s с 700 до 900°C для пленок BZT на платиновом подслое в сравнении с образцом на чистом сапфире. Сдвиг рефлекса отражает изменение параметра элементарной ячейки a в пленках BZT и, следовательно, изменение компонентного состава от $\text{BaZr}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$ ($T_s = 700^\circ\text{C}$) до $\text{BaZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$ ($T_s = 900^\circ\text{C}$).

Сопоставляя данные рис. 1 и 2, можно сделать вывод, что в данных условиях существенное влияние на фазовый состав исследуемых пленок оказывает материал подложки. Известно, что свободная поверхность платины активно сорбирует кислород. В [13] приводятся данные о поглощении платиной молекул кислорода в масштабах до 10^{14} cm^{-2} . В таких условиях концентрация кислорода, участвующего в окислении титана на поверхности платины, резко снижается, что приводит к подавлению процесса образования TiO и формированию твердого раствора BZT.

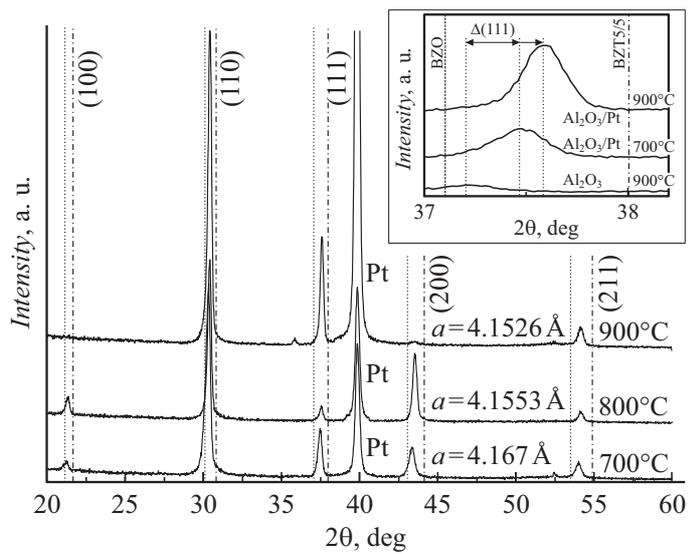


Рис. 2. Дифрактограммы тонких пленок BZT на подложках Al_2O_3 с платиновым подслоем.

Сравнение полученных результатов с данными работы [12], где слои BZT осаждались в сходных условиях, позволяет выделить следующие различия пленок: изменение текстуры роста с (111) в [12] на (110); большее отличие компонентного состава пленок от состава распыляемой мишени (сдвиг состава в сторону цирконата бария составил 25% против 10% в [12]). Данные различия можно объяснить более высокой температурой осаждения пленок в настоящей работе по сравнению с использованной в [12] (900°C и 850°C соответственно). Во-первых, повышение T_s стимулирует процесс перекристаллизации платины [14], что приводит к изменению ростовой ориентации пленок BZT. Во-вторых, интенсивность реиспарения атомов титана и циркония с поверхности подложки с разной скоростью возрастает при росте температуры, что приводит к изменению состава твердого раствора [15]. Отметим, что повышение T_s до 900°C приводит к формированию более совершенной кристаллической структуры слоев BZT, о чем свидетельствует уменьше-

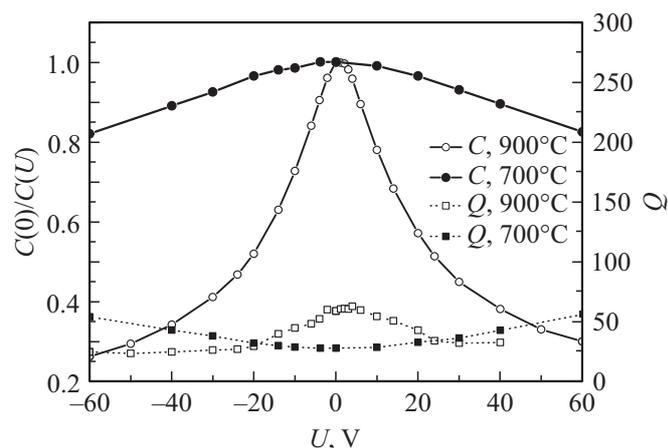


Рис. 3. Вольт-фарядные характеристики и добротность пленок ВЗТ на подложках Pt/сапфир.

ние полуширины рентгеновских рефлексов по сравнению с данными [12] (в среднем с 0.6° до 0.3°).

На рис. 3 представлены зависимости емкости и добротности МДМ-конденсаторов, сформированных на основе пленок ВЗТ на подложках Pt/сапфир. Очевидно, что в данном случае нелинейность МДМ-конденсаторов будет напрямую зависеть от компонентного состава пленок ВЗТ, который в свою очередь определяется температурой формирования слоя. Из рис. 3 видно, что максимальная управляемость $n = 3$ достигается для пленок ВЗТ, осажденных при $T_s = 900^\circ\text{C}$, в составе которых наблюдается максимальное содержание титаната бария. При этом данные пленки проявляют приемлемую для СВЧ-приложений добротность в диапазоне от 30 до 80 на частоте 2 GHz. Пленки, осажденные при низких температурах подложки, демонстрируют минимальную нелинейность, что связано с большим содержанием цирконата бария, являющегося линейным диэлектриком. Отметим, что планарные конденсаторы на основе пленок на подложках сапфира не проявляют управляемых свойств по той же причине.

Результаты проведенных исследований показали, что при осаждении пленок ВЗТ на чистый сапфир на подложке формируется многокомпо-

нентная система, состоящая из линейных диэлектриков — цирконатов бария и оксида титана, без образования твердого раствора ВЗТ, что определяет отсутствие нелинейных диэлектрических свойств конденсаторов на основе данных пленок. Пленки, осажденные на сапфир с подслоем платины, представляют собой твердый раствор $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ с поликристаллической структурой и преимущественной ориентацией (110). Формирование сегнетоэлектрического твердого раствора ВЗТ на платине объясняется геттерными свойствами подслоя, уменьшением концентрации кислорода на поверхности подложки и таким образом подавлением процесса формирования простого оксида титана. Для пленок ВЗТ на подложках Pt/ Al_2O_3 повышение T_s до 900°C за счет улучшения кристаллической структуры слоев оказывает положительное влияние на их СВЧ-свойства. Сравнение полученных данных с аналогичными параметрами для тонких слоев BST показало, что пленки ВЗТ в составе МДМ-элементов могут быть перспективными для создания на их основе управляемых СВЧ-устройств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов № 16-07-00617 А, 18-37-00348 мол_а и Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 3.3990.2017/4.6).

Список литературы

- [1] *Gevorgian S.* Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems. London: Springer, 2009. 396 p.
- [2] *Бендик О.Г.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 7. С. 1441–1448.
- [3] *Song L.R., Chen Y., Wang G.S., Yang L.H., Ge J., Dong X.L., Xiang P.H., Zhang Y.Y., Tang X.D.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3048–3051.
- [4] *Tumarkin A.V., Gagarin A.G., Altynnikov A.G., Gaidukov M.M., Odinets A.A., Razumov S.V., Kozyrev A.B.* // Thin Solid Films. 2015. V. 593. P. 189–192.
- [5] *Luo C., Ji J., Ling F., Li D., Yao J.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 687. P. 458–462.
- [6] *Meyers C.J.G., Freeze C.R., Stemmer S., York R.A.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 112902.
- [7] *Chen H., Yang C., Zhang J., Wang B., Ji H.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 4585–4589.
- [8] *Jie W.J., Zhu J., Qin W.F., Wei X.H., Xiong J., Zhang Y., Bhalla A., Li Y.R.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 2854–2857.
- [9] *Zhang J., Huang X., Yu S., Zhang W.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 13262–13267.

- [10] *Suchaneck G., Chernova E., Kleiner A., Liebschner R., Jastrabik L., Meyer D.C., Dejneka A., Gerlach G.* // *Thin Solid Films*. 2017. V. 621. P. 58–62.
- [11] *Ventura J., Hernández S., Poloa M.C., Ferrater C., Fàbrega L., Varela M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 374–377.
- [12] *Тумаркин А.В., Разумов С.В., Гагарин А.Г., Алтынников А.Г., Стожаров В.М., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Пронин И.П.* // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. В. 3. С. 61–67.
- [13] *Современные проблемы физической химии. Т. 13. Катализ и физикохимия поверхности / Под ред. К.В. Топчиной, Л.И. Некрасова. М.: Изд-во МГУ, 1982. 272 с.*
- [14] *Al-Shareef H.N., Gifford K.D., Rou S.H.* // *Integr. Ferroelectrics*. 1993. V. 3. P. 321–332.
- [15] *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* *Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.*