

06

Синтез и структурные свойства преимущественно ориентированных пленок $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ на поликоре

© А.В. Тумаркин, А. Богдан, А.Р. Карамов, Е.Н. Сапего

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

Поступило в Редакцию 14 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 14 ноября 2024 г.

Принято к публикации 6 декабря 2024 г.

Исследовано влияние состава и давления рабочего газа на структурные свойства пленок ниобата стронция-бария, полученных высокочастотным магнетронным распылением на подложках поликристаллического оксида алюминия. Определены давление и соотношение кислорода и аргона в рабочем газе, при которых на поликоре формируется пленка с преимущественной ориентацией $(00l)$. Это первая успешная попытка формирования преимущественно ориентированных пленок ниобата стронция-бария высокого структурного качества на поликристаллических подложках из оксида алюминия.

Ключевые слова: ниобат стронция-бария, ориентированный рост, поликор, сверхвысокочастотные применения.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60076.20185

Сегнетоэлектрические (СЭ) пленки представляют интерес при разработке электрически управляемых емкостных элементов сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники, таких как конденсаторы с переменной емкостью, фазовращатели, линии задержки и т. д. [1]. Реализация этих элементов возможна благодаря высокой диэлектрической нелинейности СЭ-материалов и относительно низким СВЧ-потерям. Длительное время идет активный поиск оптимальных по электрофизическим свойствам СЭ-материалов для сверхвысокочастотных приложений [2]. К числу перспективных СЭ-материалов относятся ниобаты стронция-бария ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, в которой заполнено 5/6 катионных позиций. Кристаллы SBN характеризуются неупорядоченным размещением в них ионов Ba и Sr. Это, с одной стороны, позволяет вариацией состава в широких пределах изменять диэлектрическую проницаемость, пьезоэлектрические параметры, температуру фазового перехода и релаксорные характеристики твердых растворов SBN, а с другой — приводит к существованию в них объемных флуктуаций состава и появлению различного рода вторичных кристаллических фаз [3]. Монокристаллы SBN успешно применяются в электрооптике, фоторефрактивных и нелинейных оптических областях [4]. В виде тонких пленок материал исследован в меньшей степени, вопросы о механизмах, ответственных за возникновение сегнетоэлектрической поляризации [5], формирование диэлектрических свойств (в частности, проявление релаксорных свойств) [6], актуальны и в настоящее время. Важно отметить, что структурное качество пленок ниобата стронция-бария сильно влияет на их электрофизические характеристики в отличие, например, от хорошо исследованных пленок титаната бария-стронция (BST). Это

обусловлено тем, что ниобат стронция-бария является одноосным материалом в отличие от сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита, и СЭ-поляризация в SBN ориентирована только вдоль направления $(00l)$. Таким образом, для реализации высоких нелинейных свойств пленки BST и других перовскитов могут быть поликристаллическими [7], тогда как SBN-пленки должны быть $(00l)$ ориентированными, что делает задачу их роста на структурно несогласованных подложках существенно более сложной.

Сегодня ориентированные пленки SBN получены на диэлектрических подложках оксида магния [3,6,8] и SrTiO_3 [3], а также на подложках кремния с подслоем платины [9]. Все эти подложки не являются оптимальным выбором для СВЧ-приложений в силу гигроскопичности MgO , высокой диэлектрической проницаемости титаната стронция и существенных диэлектрических потерь кремния на СВЧ. Сравнительно недавно опубликованы результаты по синтезу $(00l)$ преимущественно ориентированных SBN-пленок на монокристаллическом оксиде алюминия (сапфир) [10,11], который обладает прекрасными диэлектрическими характеристиками, но является дорогостоящей подложкой. Рост ориентированных SBN-пленок на подложках из гораздо более дешевого поликристаллического Al_2O_3 (поликор), представляющего интерес для СВЧ-приложений из-за сравнимых с сапфиром СВЧ-характеристик и стоимости, на сегодня не реализован. К настоящему моменту опубликованы данные по получению только поликристаллических пленок [12]. В связи с этим цель настоящей работы — исследование возможности ориентированного роста пленок SBN на поликоре и характеристика их структурных свойств в зависимости от технологических условий получения с целью дальнейшего использования

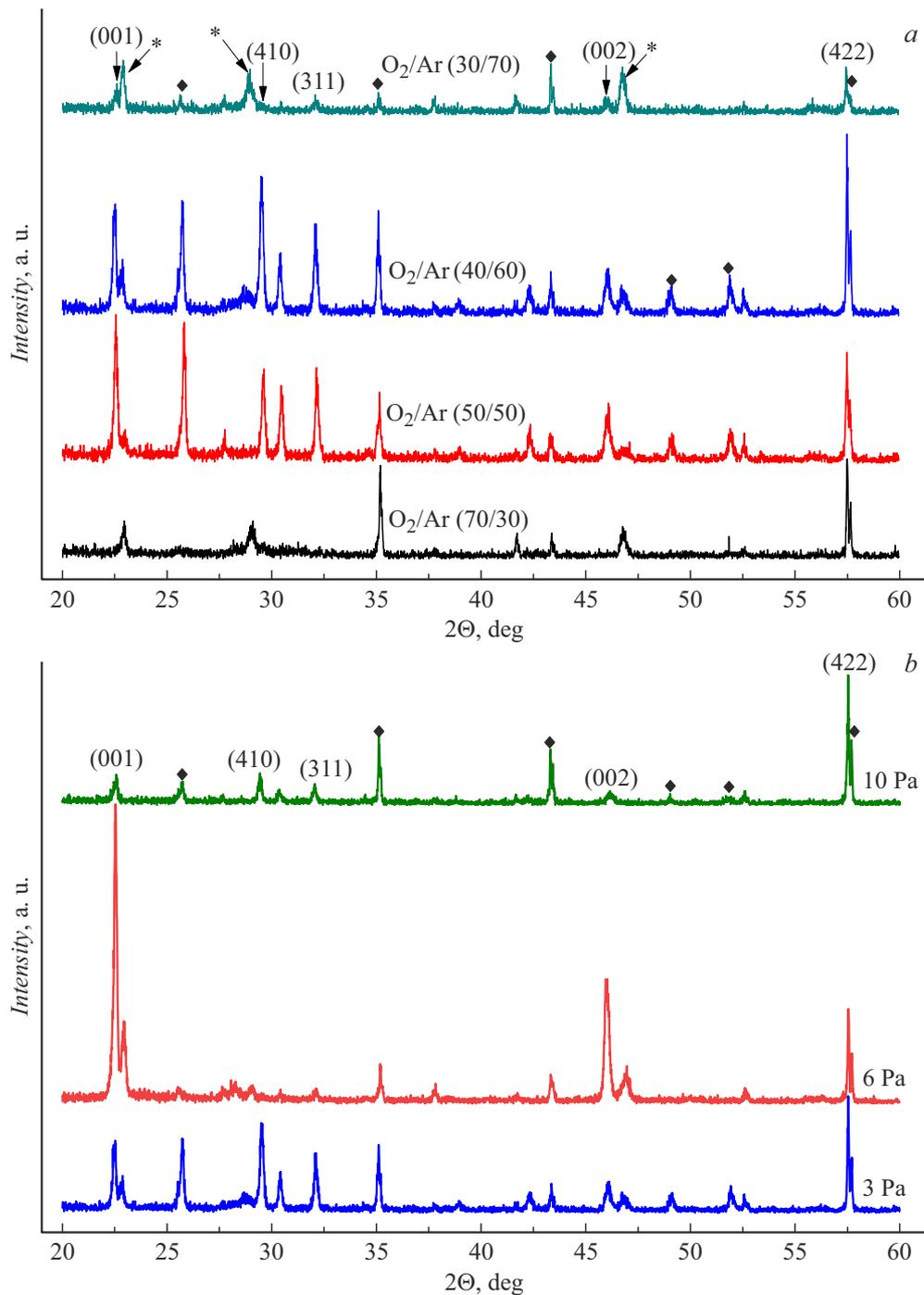


Рис. 1. Дифрактограммы пленок, полученных при давлении 3 Па и различном составе газа (а), и пленок, полученных при составе газа 40/60 и различных давлениях (b).

данных пленок в составе управляемых устройств СВЧ-диапазона.

Тонкие пленки ниобата стронция-бария осаждались на поликристаллические подложки оксида алюминия методом высокочастотного магнетронного распыления. Порошок состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN 75) был приготовлен методом твердофазного синтеза из особо чистых реактивов SrCO_3 , BaCO_3 и Nb_2O_5 , взятых в стехиомет-

рическом соотношении, в Московском институте общей физики им. А.М. Прохорова. Порошковый SBN 75 обладал тетрагональной структурой с параметрами решетки $a = b = 12.45 \text{ \AA}$, $c = 3.94 \text{ \AA}$. Из полученного порошка была изготовлена керамическая мишень диаметром 76 мм и толщиной 5 мм в Санкт-Петербургском институте „Феррит-Домен“. Размеры подложки для роста пленки составляли $10 \times 10 \text{ mm}$ при толщине 0.5 мм.

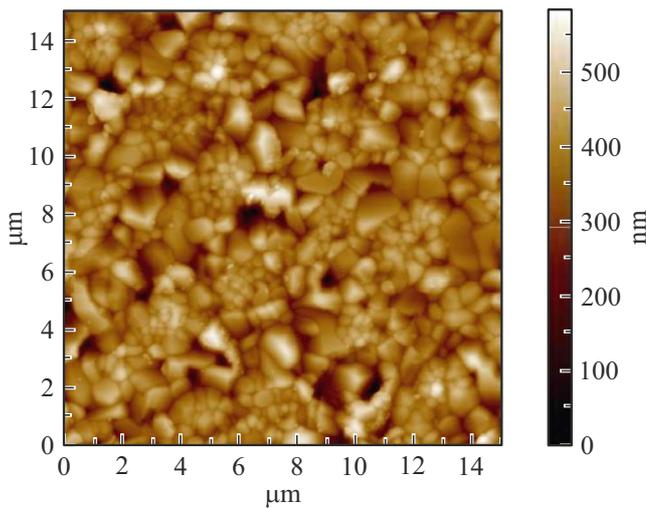


Рис. 2. СЗМ-изображение микрорельефа пленки SBN, синтезированной при давлении 6 Па.

Перед процессом осаждения пленок вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. Синтез пленок производился при температуре подложки 900°C . Температура осаждения пленок на подложки из поликора была выбрана на основании предыдущих исследований [12], где было показано, что формирование твердого раствора SBN на поликоре происходит при температурах выше 850°C . В качестве рабочего газа во время осаждения использовалась смесь O_2/Ar в различных пропорциях, давление рабочего газа варьировалось в диапазоне 3–10 Па, определяемом устойчивым горением разряда и максимальной скоростью распыления мишени SBN. Время осаждения сплошных пленок варьировалось от 120 до 240 мин в зависимости от давления рабочего газа с целью получения пленок толщиной 500 нм. После осаждения пленки охлаждались в атмосфере рабочего газа со скоростью $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на зондовой станции Ntegra Prima NT-MDT в режиме прерывистого контакта с помощью кантилеверных зондов марки NS-35 с характерной частотой свободного резонанса 300 kHz и жесткостью 16 N/m. Элементный состав образцов исследовался методом электронной микроскопии (ЭМ) в режиме низкого вакуума на сканирующем микроскопе SM-32 Melytec, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments. Кристаллическая структура и фазовый состав пленок контролировался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 на эмиссионной спектральной линии $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Измерения проводились в угловом дифракционном диапазоне 2θ от 20° до 60° со скоростью сканирования $2^\circ/\text{min}$ в непрерывном режиме.

На рис. 1, *a* представлены дифрактограммы пленок SBN, осажденных на поликор при различном содержа-

Химический состав пленок SBN, полученных при давлении 6 Па

Элемент	Тип линии	Состав	
		wt.%	at.%
O	K-серия	26.35 ± 0.06	66.47
Al	K-серия	1.97 ± 0.05	2.94 ± 0.04
Sr	L-серия	16.32 ± 0.02	7.52 ± 0.07
Nb	L-серия	48.29 ± 0.08	20.98 ± 0.12
Ba	L-серия	7.07 ± 0.05	2.08 ± 0.06
Всего		100.00	100.00

нии кислорода в газовой смеси O_2/Ar . Ромбами обозначены рефлексы подложки. Анализ дифрактограмм позволяет сделать вывод, что как недостаток, так и избыток кислорода в газовой смеси приводит к подавлению роста фазы SBN и формированию вторичных фаз (рефлексы при 23 , 29 и 46.9° , отмеченные звездочками). Идентификация этих фаз затруднена из-за большого количества оксидных соединений бария и ниобия и наложения их рефлексов на пики основной фазы SBN. Наиболее выраженные ($00l$) рефлексы при минимальном содержании вторичных фаз демонстрируют пленки, осажденные в газовой смеси с содержанием кислорода 40%.

На рис. 1, *b* представлены дифрактограммы пленок SBN, осажденных в газовой смеси O_2/Ar (40/60), при различных давлениях рабочего газа. Видно, что пленка, выращенная при давлении 6 Па, обладает преимущественной ориентацией ($00l$) при минимальном содержании зерен других ориентаций и вторичных фаз. Пленки, полученные при больших и меньших давлениях, являются поликристаллическими, что должно снижать их нелинейные свойства за счет уменьшения поляризации под действием внешнего поля по сравнению с ($00l$) ориентированными пленками.

Зависимость кристаллического строения и текстуры пленок SBN от давления рабочего газа обусловлена энергетическими процессами, происходящими с распыленными атомами в пространстве между распыляемой мишенью и подложкой, а также процессами на поверхности подложки. В нашем случае при высокочастотном распылении керамической мишени длина свободного пробега распыленных атомов в пространстве мишень–подложка при $P \approx 3$ Па составляет около 2 см, тогда как при $P \approx 10$ Па — около 5 мм [13]. Поэтому при высоком давлении каждый из распыленных атомов испытывает несколько столкновений с атомами рабочего газа в промежутке между мишенью и подложкой (2 см), что ведет к потерям энергии. Вследствие этого миграционная способность адатомов на поверхности подложки снижается, что способствует случайному образованию зародышей малого размера и росту поликристаллической пленки [14]. При низком давлении режим пролета атомов становится практически бесстолкновительным, что приводит, с одной стороны, к увеличению актив-

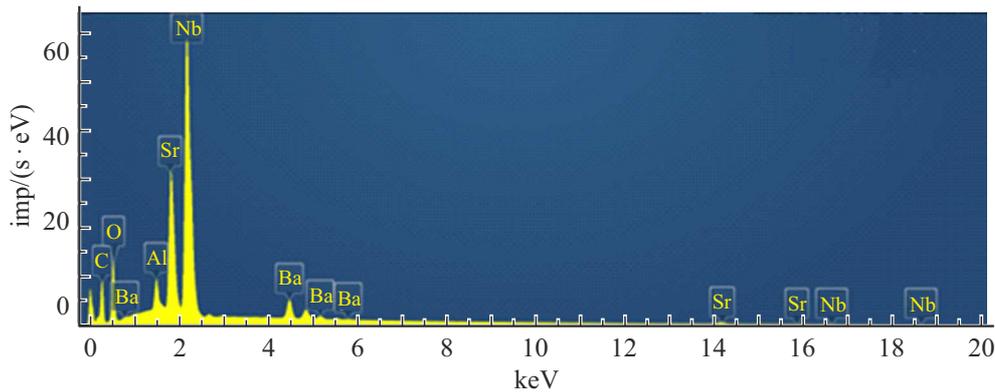


Рис. 3. Элементный состав пленок SBN, полученных при давлении 6 Па.

ности адатомов на поверхности подложки, а с другой — к изменению элементного состава пленки в силу различного характера транспорта атомов разных масс через газовую среду, определяемого их длинами термализации [15]. Нарушение стехиометрии на поверхности подложки осложняет образование твердого раствора и, напротив, способствует кристаллизации вторичных фаз простых оксидов и полиниобатов [16]. Таким образом, в нашем случае с точки зрения формирования ориентированных (001) SBN-пленок на поликоре оптимальным давлением рабочего газа представляется $P = 6$ Па, при котором энергия приходящих на подложку адатомов достаточна для формирования ориентированной пленки, а отклонение от стехиометрического состава незначительно. Для этих пленок были проведены исследования морфологии поверхности и элементного состава.

Типичное СЗМ-изображение микрорельефа поверхности пленки SBN на поликоре приведено на рис. 2, на котором отчетливо видна развитая структура, представленная зернами разного размера и их агломератами. Средний размер агломератов составляет от 500 до 1000 нм, а размер зерен — от 100 до 200 нм, что соответствует данным РФА. Средняя шероховатость поверхности исследуемых пленок составляет порядка 50 нм. Данная морфология пленок SBN на подложке из поликора указывает на механизм кристаллизации типа Вольмера–Вебера [12]. Этот механизм наблюдается, когда образующиеся зародыши сильнее взаимодействуют друг с другом, чем с поверхностью подложки, что обусловлено слабой химической связью между пленкой и подложкой. В результате формируются кристаллиты, которые могут существенно различаться по размерам.

Результаты элементного анализа пленок, осажденных при давлении рабочего газа 6 Па, представлены на рис. 3 и в таблице. Пленки незначительно обеднены барием и обогащены стронцием ($\text{Sr}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{Nb}_2\text{O}_6$) по сравнению с составом мишени. Отличия в элементном составе осажденных пленок от состава мишени могут быть объяснены влиянием давления газовой среды на траектории движения распыленных атомов различной массы

от мишени к подложке [15]. При низких давлениях длина термализации тяжелых атомов Ba в отличие от атомов Sr превышает расстояние мишень–подложка [15]. Поэтому атомы бария, покинув мишень, распространяются по баллистической траектории, тогда как легкие атомы стронция — в диффузионном режиме, что может приводить к обеднению твердого раствора барием.

В настоящей работе исследовано влияние состава и давления рабочего газа на текстуру и микроструктурное строение пленок ниобата стронция-бария толщиной 500 нм, полученных высокочастотным магнетронным распылением на подложках поликора. Показано, что для получения (001) ориентированных пленок оптимальным содержанием кислорода в газовой смеси является 40%. Недостаток и избыток кислорода в газовой смеси приводит к подавлению роста фазы SBN и формированию вторичных кристаллических фаз. При высоком давлении рабочего газа на поликоре формируется поликристаллическая пленка SBN в силу малой миграционной способности адатомов на поверхности подложки. При низком давлении может наблюдаться нарушение стехиометрии распыленных атомов на поверхности подложки, что осложняет образование твердого раствора. С точки зрения формирования ориентированных (001) SBN-пленок на поликоре оптимальным давлением рабочего газа представляется $P = 6$ Па.

Полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения формирования (001) ориентированных пленок SBN с высокой диэлектрической нелинейностью на подложках поликора для электрически управляемых СВЧ-устройств.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00757.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Huang, X. Gao, J.L. MacManus-Driscoll, H. Wang, *Nanostructures in ferroelectric films for energy applications* (Elsevier 2019), p. 19–39.
- [2] L.W. Martin, A.M. Rappe, *Nat. Rev. Mater.*, **2** (2), 16087 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.87
- [3] I.M. Beskin, S. Kwon, A.B. Posadas, M.J. Kim, A.A. Demkov, *Adv. Photon. Res.*, **2** (10), 2100111 (2021). DOI: 10.1002/adpr.202100111
- [4] T. Ahmad, M. Tomar, K. Jindal, P.K. Jha, *Phys. Scripta*, **97** (9), 095814 (2022). DOI: 10.1088/1402-4896/ac8900
- [5] S. Gupta, A. Kumar, V. Gupta, M. Tomar, *Vacuum*, **160**, 434 (2019). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.11.057
- [6] Ya.Yu. Matyash, A.V. Pavlenko, S.P. Zinchenko, G.N. Tolmachev, L.I. Kiseleva, A.P. Kovtun, D.V. Stryukov, B.Ya. Sevastyanov, *Ferroelectrics*, **604**, 135 (2023). DOI: 10.1080/00150193.2023.2168989
- [7] A. Tumarkin, A. Gagarin, M. Zlygostov, E. Sapego, A. Altynnikov, *Coatings*, **10** (3), 247 (2020). DOI: 10.3390/coatings10030247
- [8] S.E. Moon, M.H. Kwak, Y.T. Kim, H.C. Ryu, S.J. Lee, K.Y. Kang, *Integr. Ferroelectrics*, **66** (1), 275 (2004). DOI: 10.1080/10584580490895680
- [9] J. de los S. Guerra, J. Mendes, R.G. Eiras, J.A. Santos, I.A. Araujo, *J. Appl. Phys.*, **103** (1), 014102 (2008). DOI: 10.1063/1.2828143
- [10] А.В. Павленко, С.В. Кара-Мурза, А.П. Корчикова, А.А. Тихий, Д.В. Стрюков, Н.В. Ковтун, *Оптика и спектроскопия*, **126** (5), 568 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.05.47654.167-18 [A.V. Pavlenko, S.V.D. Kara-Murza, A.P. Korchikova, A.A. Tikhii, D.V.E. Stryukov, N.V. Kovtun, *Opt. Spectrosc.*, **126** (5), 487 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19050229].
- [11] A.V. Tumarkin, L.I. Ivleva, K.A. Prokhorov, I.A. Novikov, V.V. Voronov, P.A. Lykov, E.N. Sapego, *Thin Solid Films*, **806**, 140528 (2024). DOI: 10.1016/j.tsf.2024.140528
- [12] A. Tumarkin, A. Bogdan, E. Sapego, A. Gagarin, L. Ivleva, I. Serenkov, V. Sakharov, *Coatings*, **13** (11), 1937 (2023). DOI: 10.3390/coatings13111937
- [13] А.В. Тумаркин, В.А. Вольпяс, М.В. Злыгостов, А.А. Одинец, Е.Н. Сапего, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **82** (3), 395 (2018). [A.V. Tumarkin, V.A. Volpyas, M.V. Zlygostov, A.A. Odinets, E.N. Sapego, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **82** (3), 346 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818030322].
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *Журн. физ. химии*, **77** (10), 1830 (2003). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **77** (10), 1645 (2003)].
- [15] В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Б. Козырев, Р.А. Платонов, *Письма в ЖТФ*, **42** (14), 87 (2016). [V.A. Volpyas, A.V. Tumarkin, A.K. Mikhailov, A.B. Kozyrev, R.A. Platonov, *Tech. Phys. Lett.*, **42** (7), 758 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070300].
- [16] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *УФН*, **168** (10), 1083 (1998). DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys. Usp.*, **41** (10), 983 (1998). DOI: 10.1070/PU1998v041n10ABEH000461].