



УДК 539.216.2

А. В. Тумаркин, С. В. Разумов, А. Г. Гагарин, А. М. Чернявский,
Н. А. Ялымов, М. В. Злыгостов
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

А. А. Потешкина
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Ю. А. Уваренкова, В. И. Иванова
АО «НИИ "Феррит-Домен"» (Санкт-Петербург)

Структура и свойства тонких пленок титаната-цирконата бария и титаната-станната бария для сверхвысокочастотных применений¹

Исследованы структурные и высокочастотные диэлектрические свойства тонких пленок сегнетоэлектрических твердых растворов $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ и $BaSn_xTi_{1-x}O_3$, выращенных методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней на подложке Pt/Ir-срез Al_2O_3 . Выявлена высокая управляемость диэлектрической проницаемости тонких слоев под действием приложенного электрического поля при приемлемых для сверхвысокочастотных применений диэлектрических потерях.

Высокочастотное магнетронное распыление, тонкие пленки, титанат бария-стронция, титанат-цирконат бария, титанат-станнат бария, рентгеновская дифрактометрия

Сегнетоэлектрические материалы обладают аномально высокой нелинейностью диэлектрических свойств (зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля), что делает их привлекательными для использования в сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике [1].

Среди исследуемых сегодня сегнетоэлектриков наиболее привлекательны для использования на СВЧ оксидные материалы типа перовскита. Важная особенность таких сегнетоэлектриков – способность образовывать многокомпонентные твердые растворы, что позволяет создавать материалы, электрофизические свойства которых изменяются в широких пределах. Наиболее исследованными сегнетоэлектрическими материалами для СВЧ-применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST).

На базе BST-пленок реализованы лабораторные макеты сверхвысокочастотных варикондов, фазовращателей, линий задержки и перестраиваемых фильтров [2], [3]. Однако несмотря на значительные усилия, технология BST СВЧ-устройств не выходит за пределы исследовательских лабораторий. Слабыми сторонами материала по-прежнему остаются сильная зависимость свойств от температуры (высокие значения температурного коэффициента диэлектрической проницаемости), СВЧ-потери, медленная релаксация емкости.

Существует ряд материалов, потенциально более перспективных для использования на СВЧ по сравнению с BST, но малоисследованных с этой точки зрения. Это твердые растворы титаната-цирконата бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и титаната-станната бария $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BSnT). В твердых растворах этих материалов в зависимости от

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-07-00617 А).

концентрации компонентов диэлектрическая проницаемость в максимуме достигает высоких значений $(2...3)10^4$. Исследование тонких пленок BZT и BSnT в составе управляемых электрическим полем элементов 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. Предполагается, что близость ионных радиусов атомов Zr, Sn и Ti позволяет формировать более плотную (и потому более качественную) кристаллическую решетку с меньшей концентрацией точечных дефектов. Важным преимуществом твердых растворов BZT и BSnT перед BST являются меньшие значения диэлектрической релаксации и токов утечки, а также возможность их использования при приложении больших полей смещения [4]. Следует отметить, что сегодня в большинстве работ приводятся экспериментальные данные по диэлектрическим потерям в емкостных структурах ($\text{tg } \delta$) в частотном диапазоне 1 кГц...1 МГц ($\text{tg } \delta = 0.02...0.05$ для разных образцов). Эти данные не позволяют сделать вывод о применимости полученных пленок в СВЧ-диапазоне.

Задачей работы, результаты которой представлены в настоящей статье, являлось формирование керамических образцов BZT и BSnT, осаждение тонких слоев и исследование их структуры и высокочастотных диэлектрических свойств с целью применения в составе нелинейных элементов СВЧ-диапазона.

Формирование мишеней проводилось по одностадийной технологии [5] непосредственно из смеси химически чистых оксидов и углекислых солей TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , BaCO_3 с содержанием основного вещества 99.9 %.

Исходные компоненты в необходимых количествах смешивались в этиловом спирте в шаровой мельнице, футерованной полиуретаном или корундовой плиткой с мелющими телами из оксида алюминия. Одновременно со смешиванием смесь измельчалась и перемалывалась. При получении керамики использовался диоксид титана в кристаллической модификации анатаза, имеющего большую дисперсность порошка, чем модификация рутила. Диоксиды циркония и олова подвергались

предварительному измельчению в воде в течение 20...24 ч. Средний размер измельченных частиц сырья не превышал 0.8 мкм. Мелкодисперсное сырье позволило ускорить протекание твердофазных реакций и снизить температуру синтеза.

По завершении смешивания состав высушивался при температуре $T < 373$ К в течение 3...5 ч, протирался через сито и подвергался синтезу в алундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 6 ч. Во время синтеза происходил ряд физико-химических превращений, сопровождавшихся усадкой шихты: разложение солей с выделением углекислого газа и реакция в твердой фазе заданного состава. Синтезированная шихта проходила второй мокрый помол, аналогичный первому, сушку и просеивание.

Пресспорошок готовился с использованием в качестве связующего вещества водяного раствора метилцеллюлозы в количестве 15–18 %. Образцы в виде дисков диаметром 90 мм и высотой 7...8 мм изготавливались одноосным прессованием при удельном давлении 98.1 МПа. Спекание проходило в печах камерного типа в атмосфере кислорода при температуре 1603...1673 К в течение 4...8 ч.

Тонкие пленки BZT и BSnT были получены радиочастотным магнетронным распылением керамических мишеней состава $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BaSn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ соответственно. Распыление проводилось в кислородной атмосфере при давлении 2 Па на подложку Pt/Ti/r-срез Al_2O_3 . Температура подложки поддерживалась на уровне 1123 К. Толщина пленок составляла около 500 нм. Для исследования диэлектрических свойств на поверхность пленок были нанесены медные электроды с адгезионным подслоем хрома. Геометрия электродов соответствовала конструкции плоскопараллельного конденсатора "металл–диэлектрик–металл".

Фазовый анализ сформированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, микроструктура и морфология поверхности изучались с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) "Смена". Диэлектрические свойства образцов измерялись на частоте 1.5 ГГц при комнатной температуре. Напряжение смещения, прикладываемое к конденсаторам, изменялось в диапазоне ± 20 В, что соответствовало напряженности поля в сегнетоэлектрической пленке $E \approx \pm 40$ В/мкм. Температурные зависимости емкости образцов измерялись на частоте 1 МГц в диапазоне 100...350 К.

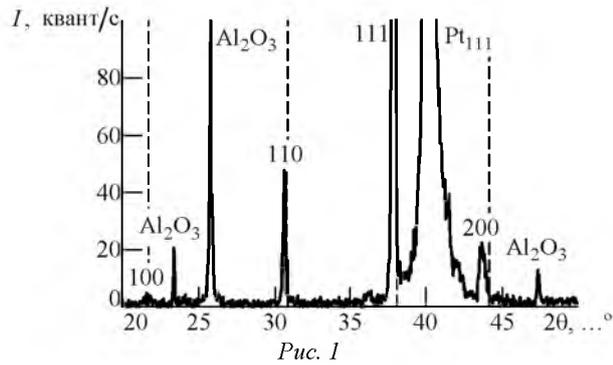


Рис. 1

Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки BZT, осажденной при температуре подложки 1123 К, свидетельствует о хорошо сформированной поликристаллической перовскитной структуре (рис. 1, штриховыми линиями отмечены положения пиков для материала мишени). Полученный образец BZT обладает доминирующей (111) ориентацией роста кристаллической решетки. Кубический параметр решетки $a = 0.4120$ нм.

Исходя из фазовой диаграммы для керамических твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaZrO}_3$ и с учетом линейной зависимости параметра решетки a твердого раствора $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ от x , состав полученной пленки соответствует $x=0.60$, т. е. оказывается сдвинутым относительно состава мишени примерно на 10 % в сторону цирконата бария. Этот эффект можно объяснить двумя причинами: во-первых, разницей в температурных коэффициентах расширения подложки и пленки, что приводит к формированию растягивающих напряжений и, следовательно, к изменению постоянной решетки; во-вторых, различием в атомных массах атомов титана и циркония. Цирконий вдвое тяжелее титана, поэтому атомы титана сильнее рассеиваются в кислородной газовой среде, что ведет к увеличению доли циркония в пленке.

Пленки BSnT, осажденные при температуре 1123 К, имеют хорошую перовскитную структуру с преимущественной (110) ориентацией роста и отсутствием примесных фаз (рис. 2). Значение постоянной решетки составляет 0.40469 нм, что соответствует составу $\text{BaSn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$, т. е. пленка обеднена оловом по сравнению с мишенью. Вероятной причиной этого может быть реиспарение комплексов SnO с поверхности подложки при высоких температурах осаждения.

Согласно данным АСМ, поверхность пленок BSnT и BZT имеет рельеф с зернами размера

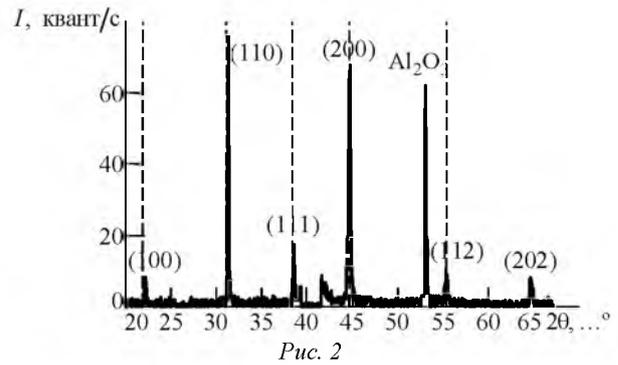


Рис. 2

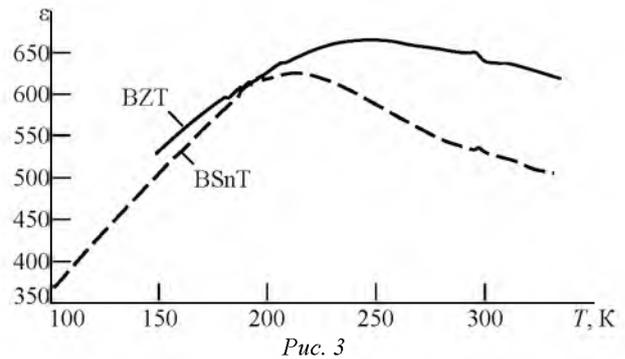


Рис. 3

100...300 нм, шероховатость поверхности примерно 10...20 нм.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок BZT и BSnT (рис. 3) демонстрируют сильное размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов в пленках. Температура максимума для BZT пленки составляет 250 К, для BSnT – 210 К, что соответствует компонентным составам, оцененным методом рентгеноструктурного анализа.

На рис. 4, а приведены зависимости диэлектрической проницаемости емкостных структур на основе пленок BZT, BSnT и BST от приложенного управляющего поля на частоте 1.5 ГГц. Значения диэлектрической проницаемости нормированы на максимальные значения. На графике хорошо виден выигрыш в диэлектрической нелинейности емкостных структур на основе пленок BZT и BSnT (управляемость, оцененная как отношение емкостей при нулевом и при максимальном приложенном поле, достигает трех) по сравнению с BST-пленкой, полученной в стандартном технологическом режиме. При этом диэлектрические потери материалов находятся на приемлемом для СВЧ-применений уровне (рис. 4, б).

В настоящей статье представлены результаты исследований тонких пленок BZT и BSnT, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления керамических мишеней состава $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BaSn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. Полученные

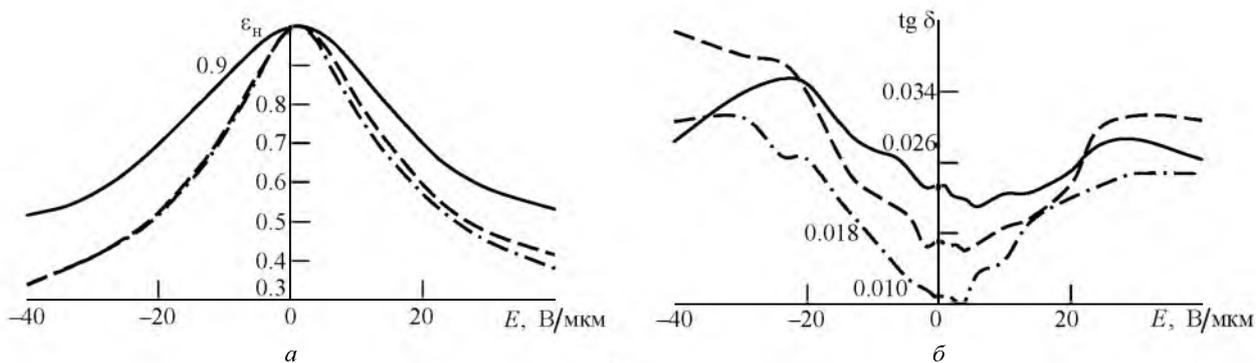


Рис. 4

образцы являются поликристаллическими, без наличия примесных фаз и обладают кристаллической структурой перовскита. Показано, что для пленок BZT и BSnT при температуре подложки 1123 К происходит изменение компонентного со-

става относительно составов мишени. Исследование диэлектрических свойств образцов обнаружило их преимущества в отношении диэлектрической нелинейности по сравнению с BST-пленкой, полученной в стандартном технологическом режиме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вендик О. Г. Сегнетоэлектрики находят свою "нишу" среди управляющих устройств СВЧ // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 7. С. 156–160.
2. Microwave Properties of Thin BSTO Films Based Varactors for High Frequency Applications Integrated Ferroelectrics / S. V. Razumov, A. V. Tumarkin, A. G. Gagarin, M. V. Sysa, M. M. Gaidukov, P. V. Mironenko, A. V. Zemtsov // Ferroelectrics. 2003. Vol. 55. P. 871–876.
3. Enhanced Tunable Properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ Thin Films Grown on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrates Using MgO

Buffer Layers / W. Zhu, J. Cheng, Sh. Yu, J. Gong, Zh. Meng // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 65–69.

4. Hoffmann S., Waser R. M. Dielectric Properties, Leakage Behaviour, and Resistance Degradation of Thin Films of the Solid Solution Series $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ // Integrated Ferroelectrics. 1997. Vol. 17, iss. 1. P. 141–152.

5. Иванов Д. М., Лукьянова Н. А., Иванова В. И. Высокодобротная керамика для приборов СВЧ диапазона // Петерб. журн. электроники. 2012. Вып. 1(70). С. 18–23.

A. V. Tumarkin, S. V. Razumov, A. G. Gagarin, A. M. Cherniavsky, N. A. Yalymov, M. V. Zlygostov
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

A. A. Poteshkina

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)

Yu. A. Uvarenkova, V. I. Ivanova

JSC «SRI "Ferrite-Domen"» (Saint Petersburg)

The Crystal Structure and Properties of Barium Zirconate Titanate and Barium Stannate Titanate Thin Films for Microwave Applications

Structural and radio frequency (RF) dielectric properties of thin films of ferroelectric solid solutions $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ and $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ obtained by RF magnetron sputtering of ceramic targets on Pt/r-cut of Al_2O_3 sapphire substrate are investigated. A high tunability of thin layers and low values of dielectric loss acceptable for microwave application have been revealed.

Radio Frequency Magnetron Sputtering, Thin Films, Barium Strontium Titanate, Barium Zirconate Titanate, Barium Stannate Titanate, X-ray Diffraction

Статья поступила в редакцию 01 июля 2016 г.