



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 применений<sup>1</sup>

*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

<sup>1</sup> 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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\pm 20$  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.

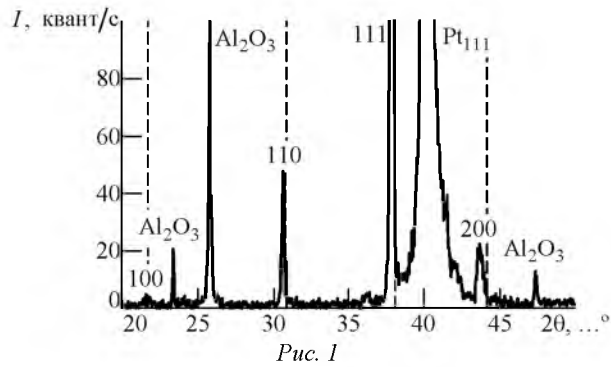


Рис. 1

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

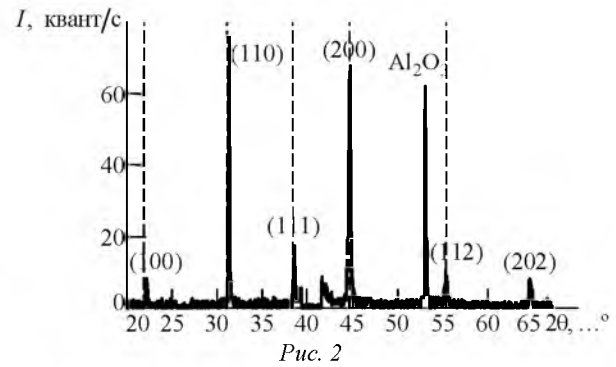


Рис. 2

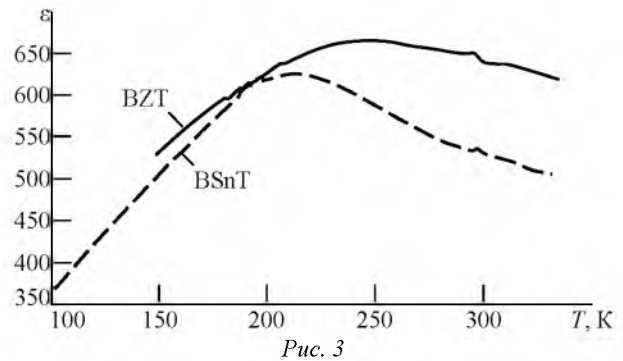


Рис. 3

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

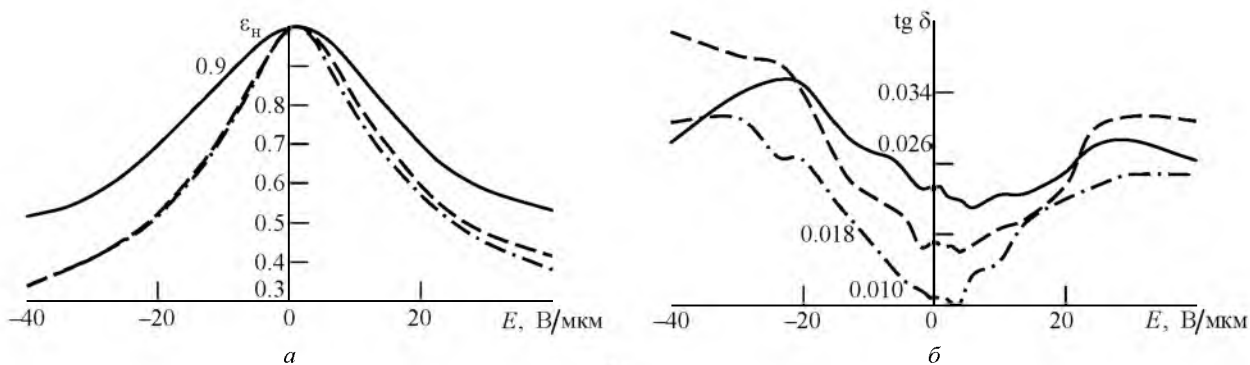


Рис. 4

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/SiO<sub>2</sub>/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.