

УДК 539.216.22

А. А. Одинец, А. В. Тумаркин
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

Доменный эпитаксиальный рост сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция на сапфире¹

Представлена модель эпитаксиального роста кристаллических многокомпонентных пленок на монокристаллических подложках с доменным соответствием на примере твердого раствора титаната бария–стронция на подложках сапфира (г-срез). Доменный эпитаксиальный рост предполагает согласование плоскостей решетки пленки и подложки, имеющих схожую структуру, путем сопоставления доменов, кратных целому числу межплоскостных расстояний. Варьирование компонентного состава твердого раствора позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования решеток титаната бария–стронция и сапфира до значения, достаточного для эпитаксиального роста. Таким образом, можно спроектировать эпитаксиальный рост пленок различных твердых растворов на монокристаллических подложках.

Сегнетоэлектрические пленки, титанат бария–стронция

Эпитаксиальный рост тонких пленок и минимизация дефектов в тонкопленочных гетероструктурах являются ключевыми факторами для получения перспективных характеристик устройств на их основе. Традиционная концепция эпитаксиального роста подразумевает, что кристаллические решетки подложки и растущего слоя практически не различаются между собой. При этом достигается эпитаксиальный рост с очень низкой плотностью дислокаций и других структурных дефектов. Хорошо осуществима эпитаксия, в которой несоответствие постоянных решеток не превышает 8 % [1]. Малые значения несоответствия приводят к малым значениям межфазной энергии и к последовательному эпитаксиальному росту. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные направления, а некоторые плоскости решеток не находят продолжения в другом материале. Края оборванных плоскостей образуют дислокации несоответствия. Такая пленка будет расти текстурированной или, в значительной степени, поликристаллической.

Зачастую перспективные материалы электроники плохо согласуются с традиционными монокристаллическими подложками по параметрам решетки и по температурным коэффициентам расширения, что препятствует гетероэпитаксиальному росту. В таком случае при выборе подложки с хо-

худшей теплопроводностью, диэлектрическими потерями и т. д. согласование материалов пленки и подложки часто приводит к ухудшению тепловых или электрических характеристик системы.

Другой способ согласования решеток – использование буферных слоев – также может приносить паразитный вклад в характеристики конечного устройства. Примером такой ситуации может служить сегнетоэлектрический твердый раствор титаната бария–стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST). При содержании Ba до 60 % материал проявляет диэлектрическую проницаемость до 4000, оставаясь при этом в параэлектрическом состоянии при комнатной температуре, что перспективно для сверхвысокочастотных (СВЧ) применений. Сегнетоэлектрические BST-устройства обладают параметрами, превосходящими характеристики полупроводниковых и ферритовых аналогов на СВЧ [2].

Наиболее перспективным материалом подложек для СВЧ-применений является сапфир (Al_2O_3), обладающий лучшими СВЧ-характеристиками среди монокристаллических подложек [3], [4]. В связи с этим инженеры, проектирующие устройства для работы на СВЧ, стремятся использовать данные подложки для повышения добротности. Тем не менее, анализ научной литературы показывает, что на сегодняшний день не удается получить

¹ Моделирование выполнено при поддержке гранта "УМНИК" №10404ГУ/2015. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках проектов №16-29-05147 офи_м, 16-07-00617 А, 16-08-00808 А.

рошим кристаллическим соответствием, но с

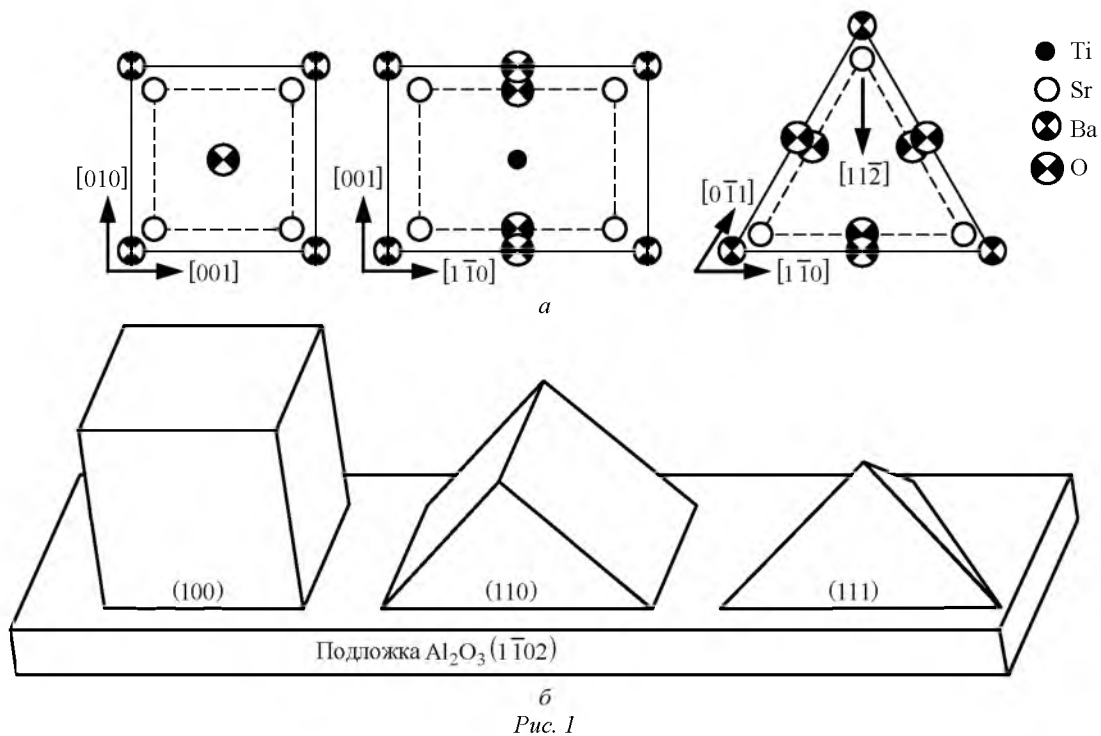
структурно совершенную пленку титаната бария–

стронция непосредственно на сапфире из-за несогласованности параметров элементарных ячеек [1]–[5]. Таким образом, проблема ориентированного роста сегнетоэлектрической пленки BST на сапфировой подложке без использования промежуточных буферных слоев остается открытой.

Поставленная задача может быть решена методом доменного согласования [1], [6]. Указанный метод позволяет эпитаксиально выращивать пленки даже с большими несоответствиями параметров кристаллических решеток между пленкой и подложкой, если они обладают сходной симметрией кристалла. Концепция доменной эпитаксии представляет собой значительный отход от традиционной концепции эпитаксиального роста для тонких пленок с малым различием параметров кристаллических решеток. Эпитаксиальный рост с доменным согласованием заключается в сопоставлении доменов, которые соответствуют кратным значениям параметров решетки пленки и подложки. Согласно этому методу реализован эпитаксиальный рост нитрида титана на подложке кремния (100), нитрида алюминия на подложке кремния (111), оксида цинка на подложке сапфира (0001) [1] и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ (111) на сапфире (0001) с буферным слоем оксида цинка (ZnO) [3]. Рассогласование сегнетоэлектрической пленки с буферным слоем ZnO достигает 11.2 %, но если сопоставить 9 межплоскостных рас-

стояний $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ (111) с восемью расстояниями ZnO (002), то рассогласование составит 0.8 %.

Подход, предложенный в настоящей статье, предполагает использование особенности многокомпонентных сегнетоэлектриков образовывать твердые растворы. Варьированием состава (в случае BST – соотношения Ba и Sr) можно изменять параметр кристаллической решетки материала [4] с целью реализации возможности эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрической пленки BST на сапфире (1 $\bar{1}$ 02) (r-срез). Твердый раствор титаната бария-стронция относится к сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрической группы и изменяет параметр решетки линейно от 3.905 Å для чистого титаната стронция ($SrTiO_3$) до 4.0086 Å для чистого титаната бария ($BaTiO_3$) при пересчете на псевдокубическую решетку. Структура элементарной ячейки имеет кубическую форму, в центре которой находится ион титана, ионы бария и стронция располагаются на вершинах куба, а посередине граней расположены ионы кислорода. На рис. 1, а представлены основные ориентации роста перовскитной решетки BST с расположением атомов в плоскости подложки. Решетка сапфира имеет гексагональную структуру с параметрами 4.75 и 12.99 Å, при этом r-срез (1 $\bar{1}$ 02) сапфира, используемый для роста сегнетоэлектрических структур (рис. 1, б), выводит на поверхность квадрат с постоянной решетки 3.67 Å [7].



б
Рис. 1

Исходя из рассогласования параметров решеток не больше 8 %, можно добиться эпитаксиального роста на сапфире г-среза для тонких пленок с кубической решеткой и параметром в интервале от 3.37 до 3.96 Å: $a \pm a \cdot 0.08$, где a – межплоскостное расстояние на поверхности сапфира г-среза. Однако на практике эпитаксиальный рост на г-срезе сапфира реализован только для чистого титаната стронция [8], тогда как интерес для СВЧ-применений представляют твердые растворы с содержанием бария 20–50 % [9]. Повышение содержания титаната бария в твердом растворе приводит к увеличению рассогласования решеток BST-пленки и сапфира, что препятствует эпитаксиальному росту.

Сопоставив домены BST-пленок различного компонентного состава с подложкой сапфира г-среза, можно определить наиболее вероятные ориентации роста данной гетероструктуры. Формула для расчета рассогласования имеет вид

$$\frac{na_f - ma_s}{ma_s},$$

где a_f , a_s – межплоскостные расстояния пленки и подложки соответственно; n , m – коэффициенты кратности.

Чтобы провести расчет, необходимо сопоставить фигуры на поверхности сапфира г-среза и любые подобные фигуры в решетке BST-пленки. Для основных ориентаций роста BST-пленки (рис. 1, а) это межплоскостные расстояния, отложенные по векторам $[100]$, $[1\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}]$. Используя указанные межплоскостные расстояния, проведено моделирование для наиболее вероятных линейных размеров домена и рассчитаны оптимальные составы твердого раствора BST, для которых должен реализовываться эпитаксиальный рост с доменным соответствием (таблица).

Из результатов моделирования следует, что наиболее согласованными ориентациями роста на подложке сапфира г-среза являются (110) и (111). При этом ориентации сильно различаются по необходимому компонентному составу растущей сегнетоэлектрической пленки. Ориентация (100) твердого раствора BST менее осуществима на чистом сапфире, так как из-за коэффициентов кратности домен должен быть слишком большим, и его согласование с подложкой имеет меньшую вероятность. Для ориентации (110) наименьшее рассогласование должно происходить при росте чистого титаната стронция, а размеры согласующихся доменов минимальны: наименьшее рассо-

Ориентация роста (вектор)	Рассогласование, %	Состав твердого раствора по Ва, %	Кратность n/m
100 $[100]$	Менее 4	10...60	9/10
110 $[1\bar{1}0]$	Менее 1	0...25	2/3
111 $[11\bar{2}]$	Менее 1	49...60	3/4

гласование происходит при соответствии двух межплоскостных расстояний растущей пленки трем межплоскостным расстояниям сапфировой подложки. Это означает, что 3 атома в решетке пленки будут соответствовать четырем атомам сапфировой подложки (рис. 2).

Согласование доменов только по одному направлению не является необходимым и достаточным условием для доменного эпитаксиального роста. Необходимо отметить, что линейное сопоставление доменов пленки и подложки не обеспечивает полного согласования, т. е. в рассматриваемом направлении остается размерное несоответствие, вызванное неидеальным совпадением доменов. Растущая пленка может компенсировать указанное несоответствие за счет деформации решетки в плоскости подложки таким образом, что напряжения сжатия по одной оси будут скомпенсированы напряжениями растяжения по другой, если такая возможность разрешена геометрией подложки. Рассмотрим возможность такой ситуации применительно к росту BST-пленки на сапфире. Вторым вектором в плоскости подложки для ориентации (110) BST-пленки является вектор $[001]$ (рис. 1, а). Моделирование показало, что рассогласование в направлении вектора $[1\bar{1}0]$ является напряжением сжатия, в то время как рассогласование по вектору $[001]$ – напряжением растяжения. Таким образом, подложка деформирует элементарную ячейку растущей сегнетоэлектрической пленки, одновременно растягивая и сжимая ее в двух перпендикулярных направлениях. При этом объем ячейки будет оставаться

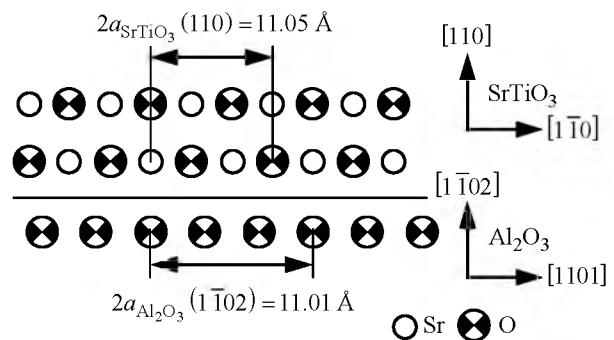


Рис. 2

неизменным. Приняв во внимание эти соображения и исходя из сопоставления доменов по направлениям $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ в плоскости подложки, можно сделать вывод, что компонентный состав, содержащий 27 % Ba, должен обеспечить преимущественный рост BST-пленки с ориентацией (110) на r-срезе сапфира. Аналогичные вычисления для ориентации кристаллитов (111) повышают это значение до 37 % содержания титаната бария в твердом растворе.

Таким образом, представляется возможным добиться эпитаксиального доменного роста сегнетоэлектрических пленок твердого раствора

BST на сапфире и подобных подложках. Варьирование компонентного состава твердого раствора BST позволяет изменять размер домена в диапазоне, достаточном для снижения рассогласования с подложкой, что должно обеспечить возможность доменного ориентированного роста. Точно зная компонентный состав растущей пленки на подложке, можно предсказать преимущественную ориентацию роста, а управляя компонентным составом – изменять направление ориентации, тем самым влияя на электрофизические характеристики осаждаемого покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narayana J., Larson B. C. Domain epitaxy: A unified Paradigm for Thin Film Growth // J. of Appl. Phys. 2003. Vol. 93, iss. 1. P. 278.
2. Вендик О. Г. Сегнетоэлектрики находят свою "нишу" среди управляющих устройств СВЧ // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 7. С. 1441–1445.
3. Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications / P. Bao, T. J. Jackson, X. Wang, M. J. Lancaster // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008, Vol. 41, iss. 6. P. 63001.
4. Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency microwave components / G. Subramanyam, M. W. Cole, N. X. Sun, T. S. Kalkur // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, iss. 19. P. 191301.
5. Палатник Л. С., Папилов И. И. Ориентированная кристаллизация. М.: Металлургия, 1964. 409 с.
6. Domain Matched Epitaxial Growth of (111) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Thin Films on (0001) Al_2O_3 with ZnO Buffer Layer / P. S. Krishnaprasad, A. Aldrin, R. Fredy, M. K. Jayaraj // J. Appl. Phys. 2015, Vol. 117, iss. 12. P. 124102.
7. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
8. Ferroelectric Strontium Titanate Thin Films for Microwave Applications / A. V. Tumarkin, M. M. Gaidukov, A. G. Gagarin, T. B. SamoiloVA, A. B. Kozyrev // Ferroelectrics. 2012. Vol. 439, iss. 1. P. 49–55.
9. Сверхвысокочастотные свойства сегнетоэлектрических варикондов на основе пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ с Mg-содержащей добавкой / А. В. Тумаркин, Е. Р. Теплина, Е. А. Ненашева, Н. Ф. Картенко, А. Б. Козырев // ЖТФ. 2012. Т. 82, вып. 6. С. 53–57.

A. A. Odinets, A. V. Tumarkin

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

Domain Matched Epitaxial Growth of $BaSrTiO_3$ thin films on Al_2O_3

The model of the crystal epitaxial growth of multicomponent films on single crystal substrates with domain corresponds are presented to an example of a solid solution of barium strontium titanate on sapphire substrates (r-cut). Domain matched epitaxial growth involves the matching of the film and substrate lattice planes having a similar structure, by matching domains. Varying the component composition of the solid solution allows to change the domain size in the range sufficient to reduce the mismatch of the lattice of barium strontium titanate and sapphire. Thus, it is possible to design an epitaxial film growth of various solid solutions on single-crystal substrates.

Ferroelectric Films, Barium Strontium Titanate

Статья поступила в редакцию 01 июля 2016 г.