

УДК 538.956:539.234:539.261

## Структура тонких пленок $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ , нанесенных на кремниевые подложки методом импульсного лазерного напыления

© 2009 В.Л.Романюк, В.Ф.Гременок, В.С.Меркулов,  
В.Р.Соболь\*, И.С.Ташлыков\*\*

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск

E-mail: romanyuk@ifftp.bas-net.by; gremenok@ifftp.bas-net.by; merkul@ifftp.bas-net.by

\* Белорусский государственный аграрный технический университет

E-mail: lpn.fizika@batu.edu.by

\*\* Белорусский государственный педагогический университет, Минск

E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила в редакцию 28 мая 2009 г., окончательный вариант — 10 сентября 2009 г.

Методом импульсного лазерного испарения с использованием Nd:YAG лазера, работающего в режиме свободной генерации, получены сегнетоэлектрические тонкие пленки  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  на кремниевых подложках при температурах 200 и 450°C. Исследовано влияние температуры подложки и времени напыления на структуру, фазовый состав и топографию поверхности пленок.

Ключевые слова: BST-пленки, рентгеновский дифракционный анализ, электронография, атомно-силовая микроскопия.

Ferroelectric  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  thin films on Si substrates at the temperatures of 200 and 450°C have been produced with the help of pulsed Nd:YAG laser deposition technique. Effects of the substrate temperature and deposition duration on the structure, phase composition, and surface morphology of the films were investigated.

Keywords: BST-films, X-ray analysis, electron diffraction investigation, atomic force microscopy.

### Введение

При устойчивой тенденции последних лет по усиленному развитию нанотехнологий и, как следствие, миниатюризации приборов и оборудования, повышенную актуальность приобрели разработка технологий и производство тонкопленочных многокомпонентных материалов и приборов на их основе. Тонкие пленки  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) обладают большой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями на частотах до 60 Гц, поэтому BST-пленки являются перспективным материалом для изготовления ячеек

динамических оперативных запоминающих устройств, перестраиваемых микроволновых и тепловизионных приборов [1-3]. Метод формирования пленок, пригодный для широкомасштабного применения, должен удовлетворять экономическим и экологическим критериям и обеспечивать высокое структурное качество материала.

Известно, что электрические свойства тонкопленочных материалов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  зависят от их микрокристаллической структуры. В работах [4-8,11,12] исследовались пленки  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ ,  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ ,  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ , нанесенные на подложку при различных температурах (400-650°C), и было установлено,

что без дополнительного термического отжига кристалличность пленок проявляется только на образцах, нанесенных при температурах выше 550°C. В интервале температур 400-550°C осажденные слои обладали аморфной структурой и кристаллизовались только после отжига в течение 0,5-3 ч при температурах 550-1000°C в воздушной или кислородной атмосфере. В зависимости от условий получения, пленки  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  обладали либо кубической [4-10], либо тетрагональной структурой [11,12].

В данной работе основное внимание уделялось получению тонких пленок  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  с поликристаллической структурой при более низких, чем в работах [4-8,11,12], температурах подложки. Отличительной особенностью используемого метода импульсного лазерного напыления тонких пленок является сохранение стехиометрии испаряемого материала и возможность ее изменения в процессе осаждения.

### Методика эксперимента

BST-пленки изготавливались методом импульсного лазерного испарения керамической мишени  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  диаметром 20 мм промышленным неодимовым лазером ГОС-1001 с длиной волны излучения  $\lambda=1,06$  мкм и энергией в импульсе 150-160 Дж. Выбор состава мишени основывался на анализе результатов исследования формирования BST-пленок для оптоэлектронных приборов [4-12]. Частота повторения лазерных импульсов 0,03 Гц, для напыления пленок толщиной 0,15-0,2 мкм требовалось 40-60 импульсов. Расстояние между мишенью и кремниевой подложкой составляло 65 мм, давление в камере во время напыления 4 Па, температура подложки  $T_{\text{п}}=200$  и 450°C.

Структура и фазовый состав пленок исследовались методами рентгеновского фазового анализа в  $Cu K_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda=1,5412$  Å) с никелевым фильтром в интервале  $2\theta=15-70^\circ$  и электронной дифракции (электронограф ЭМР-102). Идентификация фаз в осажденных слоях проводилась сравнением экспериментально измеренных межплоскостных расстояний  $d$  с данными таблиц JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data). Элементный состав определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии на приборе “Stereoscan-360” с EDX-спектрометром “АН 10000” (Link Analytic). Морфология поверхности пленок исследовалась на атомно-силовом микроскопе NT-206 (Microtest-machines Co).

### Результаты и обсуждение

Исследования кристаллической структуры и фазового состава пленок методом рентгеновской дифракции показали, что выращенные слои имеют поликристаллическую кубическую структуру (рис. 1), и при увеличении температуры подложки интенсивность пика, соответствующего отражению от плоскости (100), увеличивается.

На рис.2 представлены электронограммы BST-пленок, нанесенных при разных температурах, на которых отчетливо видны кольца, соответствующие плоскостям (110), (200), (220) и (321). Межплоскостные расстояния  $d$  определялись по диаметру  $D$  видимых дифракционных колец (табл.1). Измеренные значения  $d$  согласуются с данными рентгеновской дифракции и свидетельствуют о перовскитной структуре кристаллической решетки BST.

Отсутствие отражений (220) и (321) на рентгенограммах объясняется тем, что соответствующие пики располагаются в интервале углов  $2\theta > 80^\circ$ , не фиксируемых при используемой геометрии съемки. В свою очередь, отражение (100), зафиксированное на

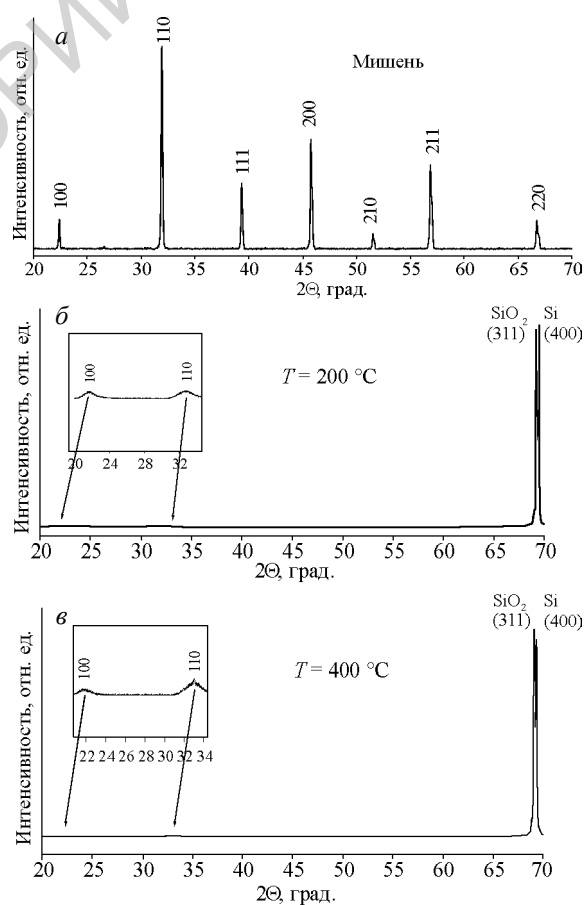


Рис.1. Рентгенограммы исходной мишени (а) и BST-пленок, осажденных при 200 (б) и 400°C (в).

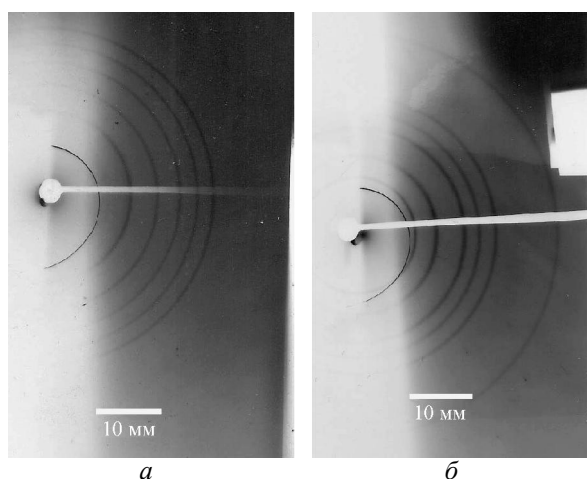


Рис.2. Электрограммы BST-пленок, осажденных при 200 (а) и 450°С (б).

рентгенограмме, отсутствует на электрограмме, что связано с конструктивными особенностями электрографа, на котором невозможно определять межплоскостные расстояния свыше 3 нм.

Анализ полученных результатов показывает, что все пики на рентгенограммах осажденных BST-пле-

Таблица 1

Анализ электрограмм осажденных BST-пленок.

	T=200°С		T=450°С	
	D, мм	d, нм	D, мм	d, нм
BST(110)			18,7	2,66
BST(200)	26,0	1,91	25,5	1,95
BST(220)	34,0	1,46	34,4	1,44
Si (400),	40,8	1,22	39,0	1,27
SiO <sub>2</sub> (311)				
BST(321)	46,1	1,08	44,2	1,12
BST(420)			63,8	0,78

нок и испаряемой мишени совпадают и соответствуют данным JCPDS-ICDD, карточки №89-0274 и 34-0411. Результаты анализа элементного состава свидетельствуют, что в пределах погрешности измерений, которая составляет 4 ат.%, стехиометрия BST-пленок соответствует составу исходной распыляемой мишени (табл.2).

Исследования топографии поверхности с помощью атомно-силового микроскопа показали, что в пленках отсутствуют трещины, разломы и проколы (рис.3). Поверхность достаточно гладкая, среднеквадратичная шероховатость пленок, осажденных при 200°С, составляет 21,9 нм, а при 450°С — 9,3 нм. Сред-

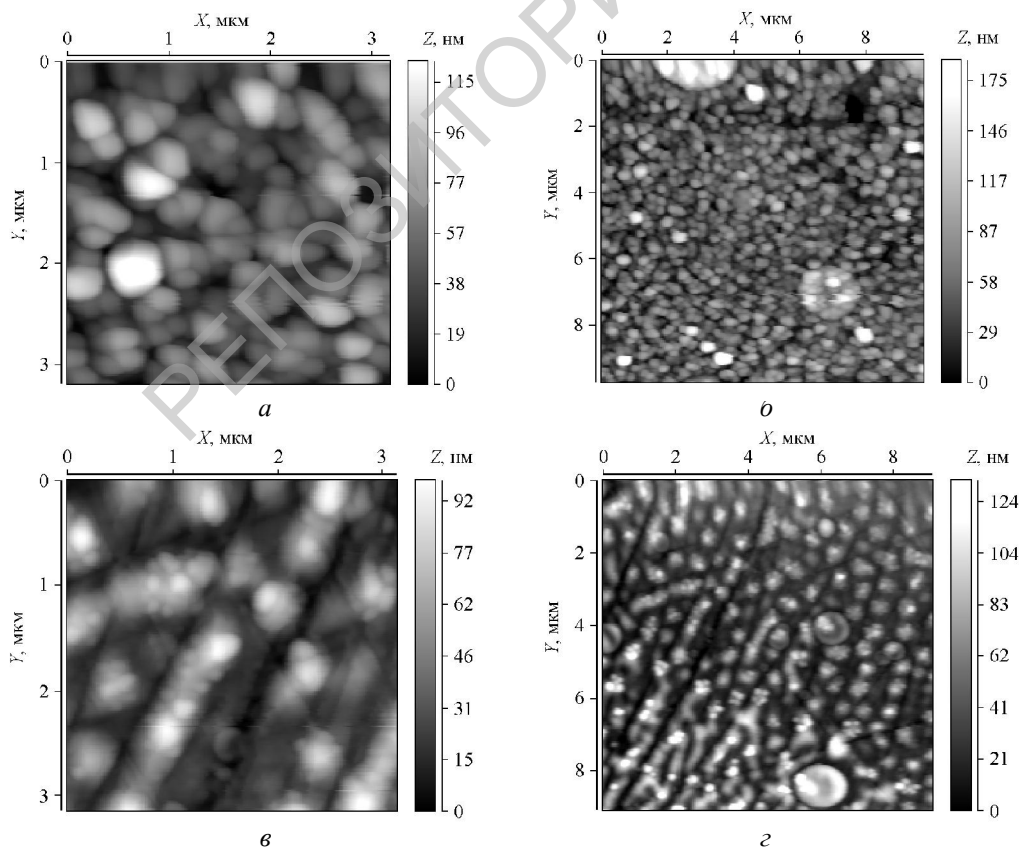


Рис.3. АСМ изображение поверхности пленки Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>, осажденной на кремниевую подложку: а — участок 3×3 мкм, T<sub>п</sub>=200°С; б — участок 10×10 мкм, T<sub>п</sub>=200°С; в — участок 3×3 мкм, T<sub>п</sub>=450°С; г — участок 10×10 мкм, T<sub>п</sub>=450°С.

Таблица 2

Элементный состав мишени и BST-пленок, осажденных при разных температурах.

Элемент	Концентрация, масс./ат. %		
	Мишень	$T_n=200^\circ\text{C}$	$T_n=450^\circ\text{C}$
Ba	38,5/12	36/11	41/13
Sr	16,5/8	17/8	15/7
Ti	22,5/20	26/21	23/20
O	22,5/60	21/60	21/60

ний размер кристаллитов при повышении температуры подложки увеличивался с 0,49 до 0,60 мкм. Топография различных участков поверхности одинакова, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов.

### Выводы

Методом импульсного лазерного напыления получены поликристаллические пленки  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  на кремниевой подложке. Показано, что данный метод позволяет получать пленки с кристаллической структурой при низких ( $200^\circ\text{C}$ ) температурах подложки. Морфология поверхности пленки зависит от температуры подложки, при увеличении температуры от  $200$  до  $450^\circ\text{C}$  размер кристаллитов возрастает от 0,49 до 0,6 мкм, а среднеквадратичная шероховатость снижается от 21,9 до 9,3 нм.

### Литература

- Vorobiev A., Berge J., Gevorgian S. Thin film  $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$  voltage tunable capacitors on fused silica substrates for applications in microwave microelectronics. *Thin Solid Films*, 2007, v.515, iss.16, p.6606-6610.
- Kawahito S., Sawada K., Tada K., Ishida M., Tadakoro Y. Active pixel circuits and signal processing techniques for a chopperless pyroelectric infrared image sensor. *Sensors and Actuators A*, 2002, v.97-98, p.184-192.
- Hashimoto K., Xu H., Mukaigawa T., Kubo R., Zhu H., Noda M., Okuyama M. Si monolithic microbolometers of ferroelectric BST thin film combined with readout FET for uncooled infrared image sensor. *Sensors and Actuators A*, 2001, v.88, p.10-19.
- Kumar A., Manavalan S.G., Gurumurthy V., Jeedigunta S., Weller T. Dielectric and structural properties of pulsed laser deposited and sputtered barium strontium titanate thin films. *Mater.Sci.Eng.B*, 2007, v.139, p.177-185.
- Gaidi M., Chaker M., Ndione P.F., Morandotti R., Bessans B. Microstructural and optical properties of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  thin film deposited by pulsed laser deposition for low loss waveguide applications. *J.Appl.Phys.*, 2007, v.101, p.063107.
- Qin W.F., Xiong J., Zhu J., Tang J.L. Fabrication and characterization of epitaxial  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3$  heterostructures. *J.Mater.Sci., Mater.Electron.*, 2007, v.18, p.973-976.
- Zhu X.H., Zheng D.N., Zeng H., Peng W., Zhu J.G., Yuan X.W., Yong L.P., Miao J., Li J., Tian H.Y., Xu X.P. Effects of growth temperature and film thickness on the electrical properties of  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  thin films grown on platinized silicon substrates by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2006, v.496, iss.2, p.376-382.
- Zhu X.H., Zheng D.N., Peng W., Li J., Chen Y.F. Enhanced dielectric properties of Mn doped  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Mater.Lett.*, 2006, v.60, p.1224-1228.
- Romanyuk V.L., Gremenok V.F., Merkulov V.S., Emelyanov V.A., Syakersky V.S., Chyhir R.R., Abetkovskaia S.O. Crystal structure and surface morphology of the  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  thin films deposited by pulsed laser deposition. *Phys.Stat.Sol.C*, 2009, v.6, No.5, p.985-988.
- Романюк В.Л., Гременок В.Ф., Меркулов В.С., Чигирь Г.Г., Ухов В.А., Цыбульский В.В., Абетковская С.О. Исследование сегнетоэлектрических пленок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , нанесенных на кремниевые подложки импульсным лазерным напылением. Сб. тр. междунар. конф. "Актуальные проблемы физики твердого тела" (ФТТ-2007). 2007, Минск, с.235-238.
- Zhou X.Y., Heindl T., Pang G.K., Miao J., Zheng R.K., Chan H.L.W., Choy C.L., Wang Y. Microstructure and enhanced in-plane ferroelectricity of  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  thin films grown on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (001) single-crystal substrate. *Appl.Phys.Lett.*, 2006, v.89, p.232906-1-2906-3.
- Wang S.Y., Cheng B.L., Wang C., Dai S.Y., Jin K.J., Zhou Y.L., Lu H.B., Chen Z.H., Yang G.Z. Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  thin films. *J.Appl.Phys.*, 2006, v.99, p.013504-1-013504-6.