

# **Структура тонких пленок $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ , нанесенных на кремниевые подложки методом импульсного лазерного напыления**

© В. Л. Романюк, В. Ф. Гременок, В. С. Меркулов, В. Р. Соболев\* И. С. Ташлыков\*\*  
ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"  
E-mail: romanyuk@ifftp.bas-net.by

\*Белорусский государственный аграрный технический университет  
E-mail: lpn.fizika@batu.edu.by

\*\*Белорусский государственный педагогический университет  
E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Представлены результаты получения сегнетоэлектрических тонких пленок  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  на кремниевых подложках при температурах 200 °С и 450 °С методом импульсного лазерного испарения с использованием Nd:YAG лазера, работающего в режиме свободной генерации. Исследована кристаллическая структура, фазовый состав и топография поверхности пленок в зависимости от температуры подложки во время напыления.

Results of producing of ferroelectric thin films  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  on Si substrates at temperatures 200 °C and 450 °C by pulsed laser deposition technique using Nd:YAG laser are presented. Dependence of structural properties, phase and elemental composition and surface morphology of the films on surface temperature during deposition process is investigated.

## **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, малыми диэлектрическими потерями на частотах до 60 Гц, и поэтому BST является 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, экологическим критериям и обеспечивать высокое структурное качество материала.

Установлено, 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 при различных температурах подложки (400 – 650 °С) и последующем отжиге. В отсутствие термического отжига кристалличность пленок проявлялась только для образцов, нанесенных при температурах выше 550 °С. В температурном интервале 400 – 550 °С осажденные слои обладали аморфной структурой и только после дополнительной термообработки (отжиг в течение 0.5 – 3 часов при температуре 550°С – 1000°С в воздушной либо кислородной атмосфере) формировались кристаллические пленки. В зависимости от условий получения пленки  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  обладали либо кубической структурой кристаллической решетки [4-10], либо тетрагональной [11,12].

Поскольку отличительной особенностью и преимуществом метода импульсного лазерного напыления тонких пленок перед другими способами является сохранение в процессе напыления стехиометрии состава испаряемого материала и возможность его управления, в настоящей работе основное внимание было уделено получению тонких пленок  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  с поликристаллической структурой при более низких температурах подложки по сравнению с данными в работах [4-8,11,12].

## Методика эксперимента

Пленки BST были изготовлены методом импульсного лазерного испарения керамической мишени  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  диаметром 20 мм, используя промышленный неодимовый лазер ГОС-1001 с длиной волны излучения  $\lambda=1.06$  мкм и энергией импульса 150-160 Дж. Выбор состава мишени сделан на основе анализа результатов исследования формирования BST пленок для создания оптоэлектронных приборов [4-12]. Частота повторения лазерных импульсов составляла 0.03 Гц и их количество для напыления пленок толщиной 0.15-0.2 мкм равнялось 40-60. Расстояние между мишенью и кремниевой подложкой было 65 мм, давление в камере во время напыления составляло 4 Па, и температура подложек была 200 °С и 450 °С.

Структурные свойства и фазовый состав пленок исследовались методом рентгеновского фазового анализа в области  $2\theta = 15-70^\circ$  на  $CuK_\alpha$  излучении ( $\lambda=1.5412 \text{ \AA}$ ) с никелевым фильтром и на электронографе ЭМР-102. Идентификация фаз в лазерно-осажденных слоях проводилась сравнением экспериментально установленных 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 аппарате “Stereoscan-360” с EDX-спектрометром “АН 10000” (Link Analytic). Исследование морфологии поверхности и латеральных свойств пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе NT-206 (Microtestmachines Co).

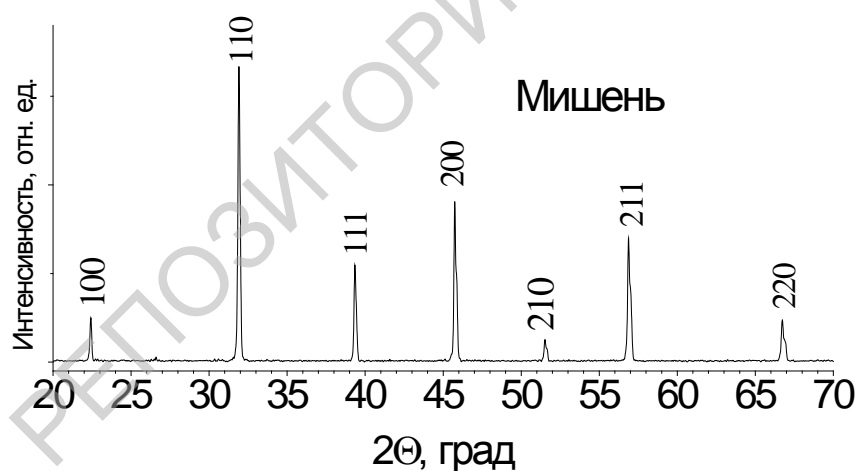
## Результаты и обсуждение

При получении пленок импульсным лазерным испарением в вакууме проявляются специфические особенности зарождения и роста пленок [13]. Процесс кристаллизации характеризуется большой степенью пересыщения, поскольку пар, осаждаемый на

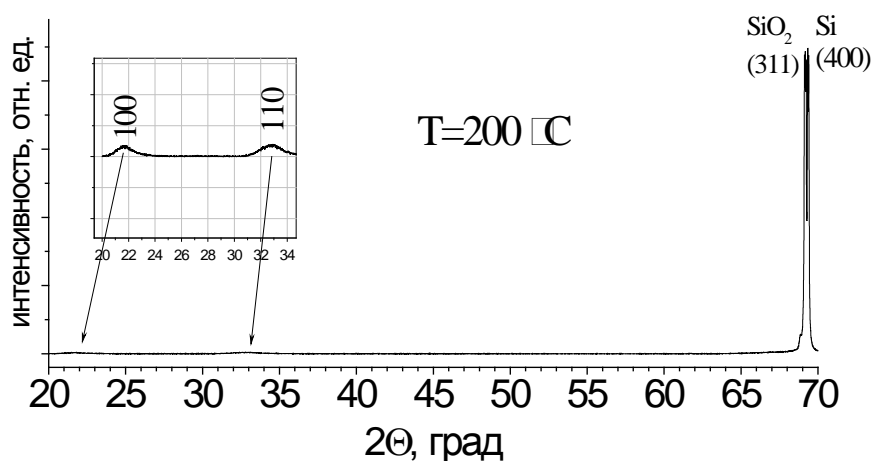
подложку, находится в плазменном состоянии. Параметры пара таковы, что процесс осаждения пленок происходит в экстремальных условиях сверхбыстрого поступления на подложку ионов, возбужденных атомов и молекул полностью испаренной небольшой массы вещества мишени. Возможность достижения огромных пересыщений, когда зародышем критического размера может стать отдельный атом, а степень энергетической активации конденсирующихся атомов велика, благоприятно сказывается на начальных стадиях роста пленок и создает условия к снижению температуры кристаллизации пленок по сравнению с другими методами вакуумного осаждения.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава пленок методом рентгеновской дифрактометрии показало, что выращенные слои имеют поликристаллическую структуру, структура решетки кристаллитов - кубическая (рис. 1).

а)



б)



в)

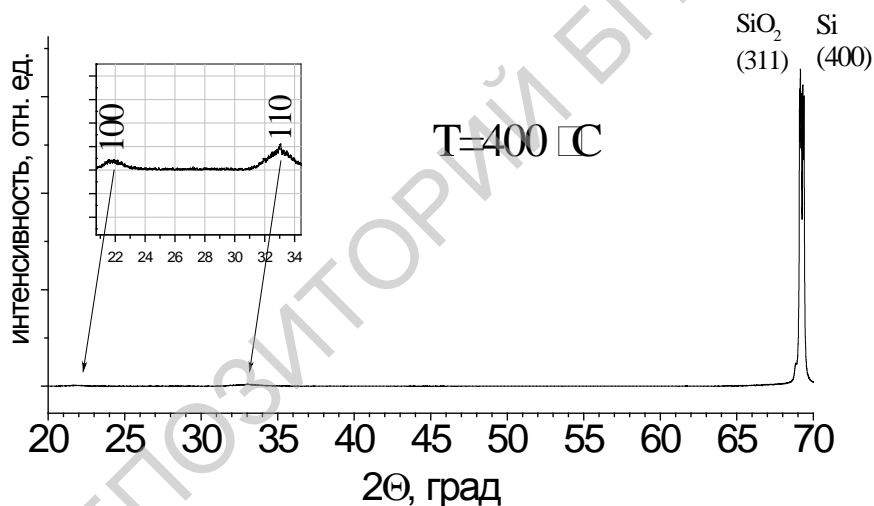
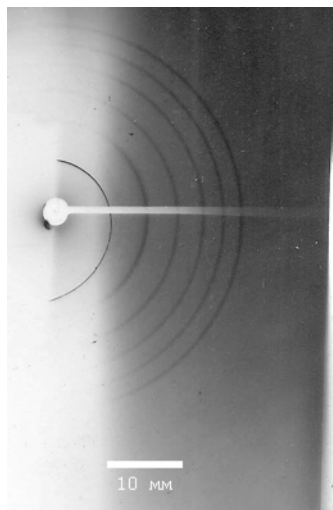


Рис. 1. Рентгеновский дифракционный спектр а) исходная мишень; б) и в) пленки на подложках с разной температурой.

При увеличении температуры подложки во время напыления увеличивается интенсивность пика, соответствующего отражению от плоскости (100).

В дополнение к рентгеновскому дифракционному анализу кристаллические свойства пленок были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис.2 представлены снимки пленок BST, нанесенных при разных температурах.

а)



б)

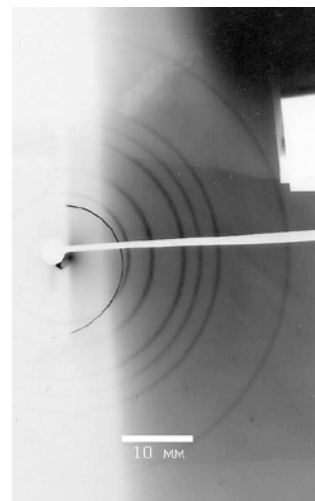


Рис. 2. Электронограммы пленок, нанесенных при а)  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б)  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$

	$T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	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) SiO <sub>2</sub> (311)	40.8	1.22	39.0	1.27
BST(321)	46.1	1.08	44.2	1.12
BST(420)			63.8	0.78

Таб. 1. Анализ электронограмм пленок.

Межплоскостные расстояния определялись путем измерения диаметра видимых дифракционных колец на снимке. Результаты измерений и вычислений приведены в таблице. Вычисленные расстояния, как и в случае рентгеновской дифракции, соответствовали перовскитной структуре кристаллической решетки BST. На рисунке отчетливо видны кольца, соответствующие плоскостям (110), (200), (220) и (321). Отсутствие двух последних на рентгеновской дифрактограмме объясняется тем, что они наблюдаются при углах  $2\Theta > 80^{\circ}$ , которые находятся за пределами диапазона измерений данного прибора. В свою очередь плоскость (100), рефлекс которой присутствовал на рентгеновской дифрактограмме, не был отображен на электронограмме, так как

максимальное межплоскостное расстояние, отображаемое на ней, в силу конструктивных особенностей прибора, равняется 3 нм.

Сравнение полученных рентгенограмм и электронограмм с данными международного центра дифрактограмм (JCPDS-ICDD) показало, что все пики присутствуют как на рентгенограммах пленок (карточки № 89-0274, 34-0411), так и мишени, используемой для их получения.

Результаты анализа элементного состава, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что в пределах погрешности измерений, которая составляет 4 ат.%, соотношение элементов соединения в пленках соответствует соотношению элементов в исходной распыляемой мишени.

Элемент	Концентрация, вес %			Концентрация, ат. %		
	Мишень	T <sub>1</sub> =200°C	T <sub>2</sub> =450°C	Мишень	T <sub>1</sub> =200°C	T <sub>2</sub> =450°C
Ba	38.5	36	41	12	11	13
Sr	16.5	17	15	8	8	7
Ti	22.5	26	23	20	21	20
O	22.5	21	21	60	60	60

Таб. 2. Результаты анализа элементного состава пленок и мишени

Изображения топографии поверхности образцов, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, свидетельствуют о том, что в пленках отсутствуют трещины, разломы и проколы (рис. 3). Поверхность достаточно гладкая: для пленок, напыленных при 200 °С, среднеквадратичная шероховатость составляет 21.9 нм, а для слоев, осажденных при 450 °С эта величина составляет 9.3 нм. Средний размер кристаллитов, как было определено из результатов анализа атомно-силовой микроскопии, при увеличении температуры подложки увеличился с 0.49 мкм до 0.60 мкм. Изображения поверхности, снятые на различных участках образцов, имели сопоставимый характер, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости и повторяемости результатов.

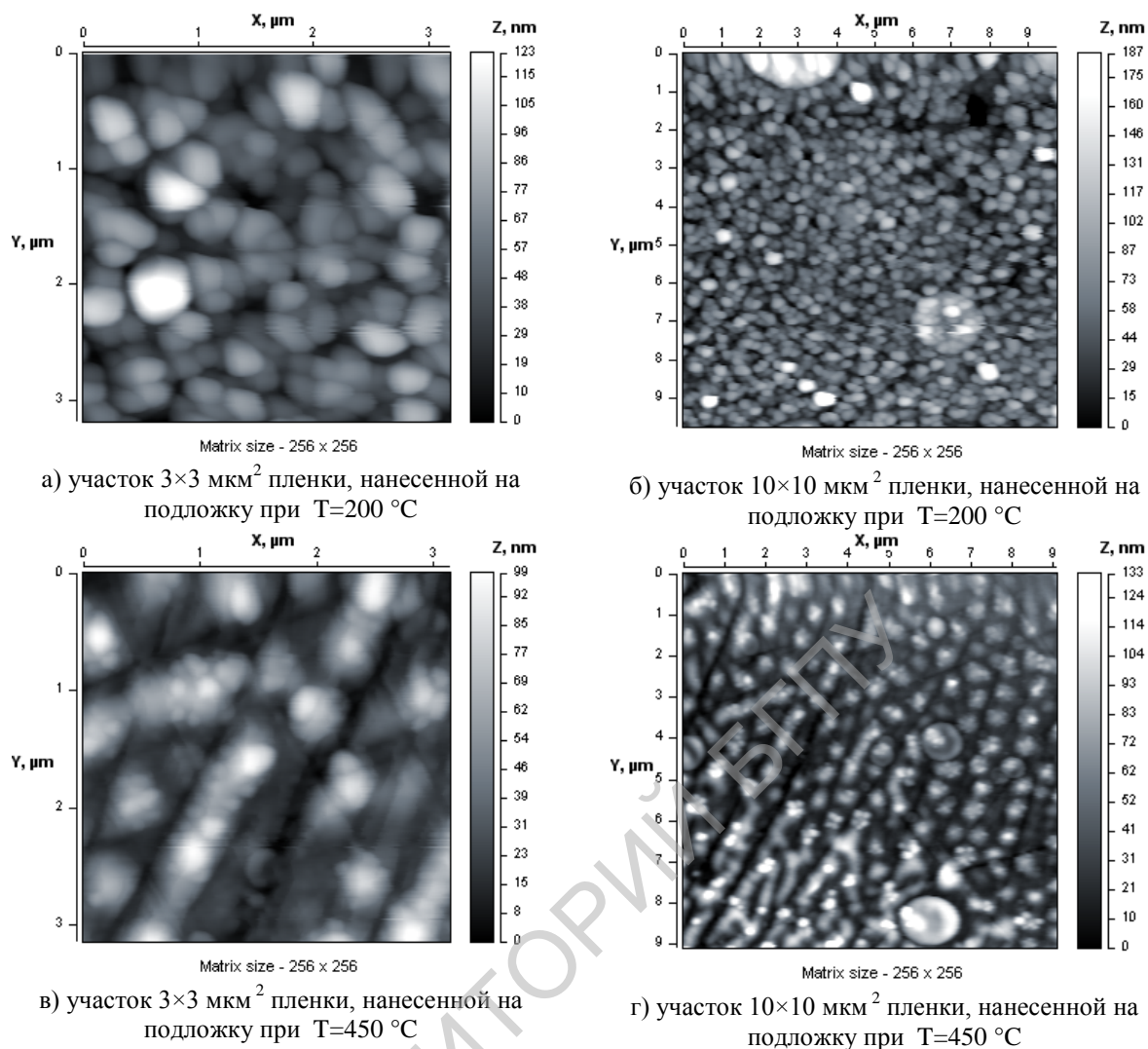


Рис. 3. АСМ изображения топографии поверхности участков пленок  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ , нанесенных на кремниевую подложку.

## Выводы

Получены пленки  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  методом импульсного лазерного напыления и исследованы их кристаллическая структура и морфология поверхности в зависимости от условий получения. Показано, что, в отличие от ранее опубликованных работ, где кристалличность слоев достигалась при температурах подложек выше  $550$  °C, данный способ позволяет получить пленки, обладающие поликристаллической структурой, при температуре подложки  $200$  °C. Установлено, что морфология поверхности пленки, размер кристаллитов и среднеквадратичная шероховатость зависят от температуры подложки во



время напыления, изменяясь от 0.49 до 0.60 мкм и от 21.9 нм до 9.3 нм при увеличении температуры подложки с 200 °С до 450 °С соответственно.

#### Список литературы:

1. Vorobiev A., Berge J., Gevorgian S. Thin film  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  voltage tunable capacitors on fused silica substrates for applications in microwave microelectronics. *Thin Solid Films*, 2007, v.515, i.16, p.6606 – 6610.
2. 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.
3. 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.
4. 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. and Engin. B*, 2007, v.139, p.177–185.
5. Gaidi M., Chaker M., Ndione P. F., Morandotti R., Bessaïs B. Microstructural and optical properties of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin film deposited by pulsed laser deposition for low loss waveguide applications. *J. of Appl. Phys.* 2007 v.101, p. 063107
6. Qin W. F., Xiong J., Zhu J., Tang J. L. Fabrication and characterization of epitaxial  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3/LaNiO_3$  heterostructures. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, v.18, p.973–976.
7. 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  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  thin films grown on platinumized silicon substrates by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2006, v.496, i.2, p.376–382.

8. Zhu X. H., Zheng D. N., Peng W., Li J., Chen Y. F. Enhanced dielectric properties of Mn doped  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Mater. Lett.*, 2006, v.60, p.1224–1228.
9. 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  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  thin films deposited by pulsed laser deposition. *Phys. Stat. Sol. C* 6, 2009, No.5, p.985–988.
10. Романюк В. Л., Гременок В. Ф., Меркулов В. С., Чигирь Г. Г., Ухов В. А., Цыбульский В. В., Абетковская С. О. Исследование сегнетоэлектрических пленок  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , нанесенных на кремниевые подложки импульсным лазерным напылением. Сб. докл. Междун. научной конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2007), 2007, г. Минск, с.235-238.
11. 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  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  thin films grown on  $MgAl_2O_4$  (001) single-crystal substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, v.89, p. 232906-1 – 232906-3.
12. 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  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films. *J. Appl. Phys.*, 2006, v.99, p. 013504-1 – 013504-6.
13. Осадин В. А. *Обзоры по электронной технике*, 1976, в.4 (408), с.1–74.

*ФИЗИКА И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ*

*Издательство: ООО "Интерконтакт Наука" (Москва)*

*ISSN: 0015-3214*

*№ 5. 2009. С. 37–40*