

УДК: 539.231

PACS: 77.84.-Cd, 77.55.-g

## Получение тонких поликристаллических пленок $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ методом магнетронного напыления

С.А. Попов, Ю.Н. Потапович, Т.В. Крузина, М.П. Трубицын

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара,  
просп. Гагарина 72, Днепропетровск, 49010, Украина*

В работе сообщается о получении поликристаллических пленок натрий- висмутного титаната методом высокочастотного магнетронного напыления с последующим отжигом при температуре 600°C и выше. Осаждение пленок осуществлялось в атмосфере Ar на кремневую подложку, подогретую до 200°C. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о кристаллизации натрий - висмутного титаната и формировании дополнительной фазы. Природа дополнительной фазы обсуждается.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное напыление, натрий-висмутный титанат.

В роботі повідомляється про отримання полікристалічних плівок натрій-висмутного титанату методом високочастотного магнетронного напылення з наступним відпалом при температурі 600°C і вище. Осадження плівок здійснювалось в атмосфері Ar на кремнієву підкладку, підігріту до 200°C. Результати рентгенофазового аналізу свідчать про кристалізацію натрій - висмутного титанату та формування додаткової фази. Природа додаткової фази обговорюється.

**Ключові слова:** тонкі плівки, магнетронне напылення, натрій-висмутний титанат.

It is reported that polycrystalline thin films of bismuth sodium titanate have been obtained by radio-frequency magnetron sputtering with subsequent annealing at temperature 600°C and higher. The films are deposited in Ar atmosphere on silicon substrate heated to 200°C. X-ray studying testifies for crystallization of bismuth sodium titanate and formation of some additional phase. Nature of additional phase is discussed.

**Keywords:** thin films, magnetron sputtering, bismuth sodium titanate.

### Введение

Известно, что сегнетоэлектрик - релаксор  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT) с высокими значениями пьезо- и пьезоэлектрических коэффициентов рассматривается как материал, перспективный для использования в сенсорных устройствах, пьезогенераторах, электромеханических преобразователях [1]. Величина спонтанной поляризации NBT при комнатной температуре составляет  $P_s=38$  мкКл/см<sup>2</sup>. Вместе с тем, высокое значение коэрцитивного поля ( $E_c=70$  кВ/см) и существенная проводимость [2,3] сдерживают практическое применение данного материала. В последние годы усилия исследователей направлены на совершенствование технологии получения керамики  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  и твердых растворов на его основе. Перспективным представляется также получение тонких пленок NBT, для которых можно ожидать не только уменьшения коэрцитивного поля, но и снижения

температуры и длительности протекания синтеза взаимодействующих компонентов.

Для получения пленок NBT используются различные методы: химического осаждения [4], импульсного лазерного [5], магнетронного [6] и высокочастотного напыления. Проводимые исследования показывают, что формирование структуры пленок определяется макро- характеристиками процесса осаждения (скорость осаждения, температура подложки, расстояние мишень – подложка, давление и состав используемого рабочего газа) и условиями синтеза, который может осуществляться в процессе осаждения или после него в атмосфере кислорода или аргона. Изучение процессов, происходящих при осаждении и синтезе пленок, позволяет оптимизировать технологические параметры и управлять свойствами получаемых соединений. Целью данной работы является получение поликристаллических пленок NBT

методом высокочастотного магнетронного распыления мишени в атмосфере аргона с последующим отжигом в воздухе.

### Методика эксперимента

Поликристаллические пленки  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  получены методом высокочастотного магнетронного распыления. К магнетрону через согласующее устройство, в состав которого входил измеритель мощности и измеритель коэффициента стоячей волны, подводилась высокочастотная (13.56 МГц) мощность от усилителя. Подстройка согласования, вследствие изменения параметров плазмы в процессе осаждения, производилась вручную. В качестве рабочего газа использовался аргон. Диаметр катода магнетрона составлял 40 мм. Расстояние от мишени до подложки 8 мм.

Для приготовления мишени использовалась керамика  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , полученная по обычной керамической технологии. Исходные компоненты  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  смешивались в стехиометрическом соотношении и измельчались в шаровой мельнице. Полученная смесь прессовалась под давлением 10 МПа в брикет, который подвергался предварительному синтезу при  $T=800^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов. После этого брикет измельчался, и смесь подвергалась прессованию в специальной пресс-форме под давлением 15 МПа в течение 1 часа. Полученная мишень имела форму диска диаметром 40 мм и толщиной 3 мм. Далее мишень отжигалась при  $T=1100^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Осаждение пленок осуществлялось на нагретую до  $T=200^\circ\text{C}$  подложку из кристаллического кремния. Непосредственно перед процессом осаждения подложка отжигалась при  $T=600^\circ\text{C}$  в течение часа и подвергалась ионной очистке. Распыление мишени производилось в атмосфере аргона при давлении 10 мТорр и средней мощности  $3\text{ Вт/см}^2$ . Кристаллическая структура пленок исследовалась методом рентгеновской дифракции в диапазоне углов  $2\theta=10^\circ-70^\circ$  с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения на установке Дрон-4М.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что технология приготовления мишени и контроль за ее составом перед распылением и после него требует постоянного внимания. Так, было обнаружено, что в процессе распыления поверхность мишени приобретала серый оттенок. Изменение поверхностного слоя мишени может быть обусловлено двумя процессами: во-первых, обратным осаждением частиц, отраженных от плазмы и подложки, и, во-вторых, возникновением большого количества вакансий по кислороду. При изучении микроструктуры поверхности мишени обнаружены кристаллоподобные блоки, ориентированные

перпендикулярно поверхности и хорошо различимые в отраженном свете. В соответствии с результатами рентгеновского дифракционного анализа видоизмененный поверхностный слой мишени имеет структуру  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . По-видимому, выбитые из мишени атомы частично возвращаются на поверхность мишени. Кроме того, разрушение кислородных связей при бомбардировке мишени ионами Ag и дефицит кислорода в рабочем газе, неизбежно приводит к образованию кислородных вакансий. В результате на поверхности мишени появляется обедненный кислородом слой  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Следует отметить, что исходный цвет поверхности мишени может быть восстановлен путем отжига в атмосфере воздуха при  $300^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, что приводит к заполнению кислородных вакансий. Исследования показали, что наличие серого слоя на поверхности мишени не влияет на структуру получаемых пленок.

Результаты рентгенофазового анализа мишеней, отожженных при  $T=700^\circ\text{C}$  и  $T=1100^\circ\text{C}$ , приведены на рис.1. Для мишени, отожженной при  $T=700^\circ\text{C}$ , регистрируются дополнительные рефлексы при  $2\theta=30^\circ 28'$  и  $2\theta=28^\circ 10'$ , что свидетельствует о наличии остатков промежуточной фазы, которая согласно [7] состоит из титанатов натрия и висмута. Повышение

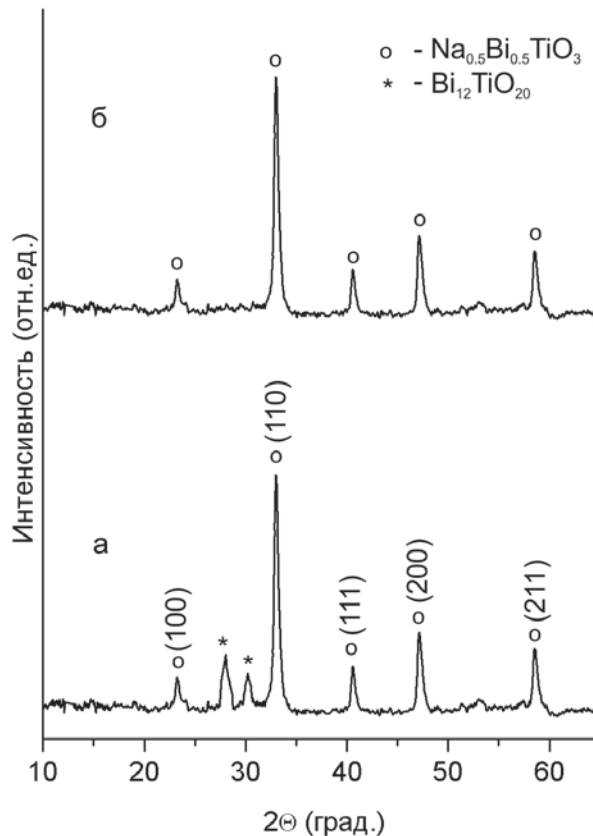


Рис.1. Дифрактограмма мишени  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  после отжига при  $T=700^\circ\text{C}$  (а),  $1100^\circ\text{C}$  (б).

температуры отжига до  $T=1100^{\circ}\text{C}$  приводит к исчезновению промежуточной фазы (рис.1б), что согласуется с результатами работы [8]. Для получения пленок использовались мишени, отожженные при  $T=1100^{\circ}\text{C}$ .

Отсутствие кислорода в рабочем газе затрудняет газотранспортные реакции в процессе осаждения пленок. Поэтому на поверхности подложки формируется аморфная структура из атомов металлов, что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Для формирования структуры NBT осуществлялся отжиг осажденных пленок в атмосфере воздуха при температурах от  $500^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ . При отжиге пленка теряет прозрачность и становится матовой. В пленках, подвергнутых термообработке при  $T \geq 600^{\circ}\text{C}$ , регистрировалась фаза  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (рис.2а), которая идентифицировалась путем сравнения дифрактограмм пленок и мишени.

Как правило, наличие в пленках фазы  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  можно идентифицировать по дифракционным рефлексам от трех кристаллографических плоскостей. Рефлексы наблюдаются при значениях углов:  $2\theta=23^{\circ}15'$  соответствует плоскости (100),  $2\theta=33^{\circ}20'$  – плоскости (110),  $2\theta=40^{\circ}25'$  – плоскости (111). Выявлено, что после отжига при  $T=600^{\circ}\text{C}$  пленка имеет неоднородную структуру (рис.2а): регистрируется как  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , так и дополнительная фаза, предположительно,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (рефлексы при  $30^{\circ}25'$ ,  $28^{\circ}20'$ ,  $15^{\circ}00'$  и т.д.) [9]. Видно, однако, что амплитуда рефлексов NBT существенно выше. Отсутствие рефлекса при  $2\theta=40^{\circ}25'$  в дифрактограмме NBT может быть обусловлено преимущественной ориентацией кристаллитов пленки и формированием определенной текстуры. Существование дополнительной фазы указывает на то, что при температуре отжига  $T=600^{\circ}\text{C}$  образование вещества пленки затруднено и часть компонент не вступает в реакцию с образованием фазы NBT. В отличие от методики получения керамики (рис.1б), повышение температуры отжига до  $T=750^{\circ}\text{C}$  (рис.2б) приводит не к увеличению доли фазы  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , а, наоборот, уменьшает ее. Это свидетельствует о том, процессы образования NBT в керамике и пленках различны [10]. Действительно, при традиционном синтезе объемного материала в реакцию вступают оксиды металлов, представляющие собой стабильные соединения. В пленках аморфный титан наиболее активен и может являться катализатором процесса синтеза, вступая в реакцию с Bi и Na до того, как сформируется  $\text{TiO}_2$ . Следовательно, образование фазы  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  происходит при более низкой температуре, чем в керамике. В пленках, отожженных при  $T=750^{\circ}\text{C}$ , уменьшение фазы NBT может быть связано с испарением Bi и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [11]. Образующийся избыток не вступившего в реакцию титана приводит

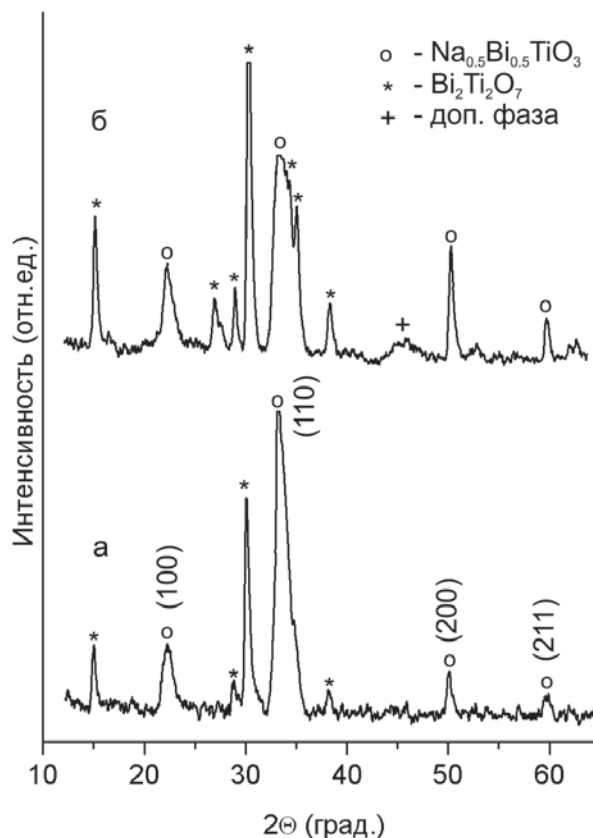


Рис.2. Дифрактограмма пленок  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  толщиной 270 нм, отожженных при температурах  $T=600^{\circ}\text{C}$  (а),  $750^{\circ}\text{C}$  (б).

к появлению дополнительных фаз и изменению параметров ячейки  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  [11], на что указывает смещение рефлексов на дифрактограмме (рис.2б).

### Заключение

Результаты исследований показали, что модификация поверхности керамической мишени  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  осуществляется за счет осаждения отраженных от плазмы и подложки частиц и образования вакансий по кислороду. Отсутствие кислорода в рабочем газе приводит к образованию аморфной структуры полученной пленки, которая, по-видимому, представляет собой атомарную смесь компонентов мишени. Отжиг пленки при  $T \geq 600^{\circ}\text{C}$  в воздухе приводит к формированию фазы  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Наличие в пленке дополнительных фаз связывается с особенностями синтеза в отсутствие оксидов металлов на начальном этапе. Предполагается, что более совершенные пленки  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  могут быть получены при использовании кислород – аргоновой смеси в качестве рабочего газа, что обеспечит протекание газотранспортных реакций и осаждение на подложке оксидов металлов.

1. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata. Jpn J Appl Phys., 30, 2236 (1991).
2. I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.V. Zaitseva. Ferroelectrics, 25, 395 (1980).
3. H. Nagata, T. Takenaka. J.Eur. Ceram. Soc., 21, 1333 (2001).
4. C.H. Yang, Z. Wang and Q.X. Li. J.Cryst.Growth., 284, 136 (2005).
5. J.R. Duclere, C. Cibert and A. Boule. Thin Solid Films., 517, 592 (2008).
6. Z.H. Zhou, J.M. Xue and W.Z. Li. J.Phys.D. Appl.Phys., 38, 642 (2005).
7. L.G. Gusakova, V.M. Ishchuk, N.G. Kisel, D.V. Kuzenko. Func.Mat., 18, 3, 275 (2011).
8. T. Takenaka, H. Nagata. In Lead-Free Piezoelectrics, eds. by S. Priya, S. Nahm, USA, New York: Springer; p. 255 (2012).
9. Z.H. Zhou, J.M. Xue, W.Z. Li and J. Wang. Appl. Phys. Lett., 85, 804 (2004).
10. A.S. Sidorkin, A.S. Sigov, et. al. Phys. Solid State., 42, 745 (2000).
11. C.C. Diao, C.F. Yang. Advances in Appl. Ceram., 109, 421 (2010).