

CONTRACTOR

**Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru
Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei**

Programul:	TE
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare pentru stimularea constituirii de tinere echipe de cercetare independente
Contract	TE 14/2013

Raport stiintific

privind implementarea proiectului in perioada mai – decembrie 2013

Etapa I/2013

Denumirea proiectului: Obtinerea de filme subtiri fara plumb de $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ cu proprietati piezoelectrice inalte pentru microelectronica

Denumire etapa: Etapa I cu doua obiective:

1. Stabilirea parametrilor de depunere
2. Optimizarea procesului de depunere a filmelor subtiri de BZT- x BCT pentru integrarea acestora in aplicatii piezoelectrice

In cadrul acestei etape principalul scop a fost legat de pregatirea tintelor si suportilor necesari experimentelor ulterioare, de adaptarea sistemelor de depunere PLD si RF-PLD pentru obtinerea de filme subtiri si/sau heterostructuri de $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ (BCTZ). Fabricarea tintelor cu stoichiometrii diferite de BCTZ a constituit o parte foarte importanta a acestei etape, tinand cont de faptul ca succesul obiectivelor stiintifice propuse in proiect depinde de calitatea tintelor obtinute (densitate relativa, stoichiometrie precisa, dimensiuni fizice). Au fost efectuate experimente preliminare de depunere de filme subtiri de BCTZ din tintele obtinute. De asemenea, au fost intreprinse actiuni de documentare, privind ultimele noutati publicate in literatura, in ceea ce priveste

proprietatile filmelor subtiri de BCTZ si a dispozitivelor de test pe baza de BCTZ obtinute prin depunere laser pulsata, dar si realizarea paginii web a proiectului.

Obiectivul I. Stabilirea parametrilor de depunere

Activitatea 1.1. Pregătirea ţintei; adaptarea set-up-ului experimental și achiziționarea de materiale

In ultimele decenii, datorita intelegerii fenomenelor care intervin in timpul proceselor de difuzie si densificare, tehnologia ceramica s-a consacrat definitiv si a acoperit un domeniu larg de aplicatii. Din cauza costurilor reduse, tehnologia conventionala este de departe cea mai utilizata metoda de prepararea a materialelor ceramice. Procesul de obtinere a esantioanelor implica urmatoarele etape principale:

- elaborarea amestecului de pulbere;
- formarea semifabricatului din amestecul de pulbere prin compactare in matrite;
- sinterizarea;
- finisarea.

Solutii solide din sistemul binar $Ba(Ti0,8Zr0,2)TiO_3 - (Ba0,7Ca0,3)TiO_3$ au fost preparate prin tehnologie ceramica conventionala pentru a fi utilizate ca tinte in procesul de crestere a filmelor subtiri piezoelectrice prin ablatie cu fascicol laser pulsat. Pentru controlul procesului de sinteza au fost efectuate analize si teste specifice, de tipul: granulometrie, calorimetrie diferentiala dinamica (DSC), difractie de raze X (XRD), densificare, etc. Pentru aceasta activitate au fost achizitionate urmatoarele tipuri de pulberi: carbonat de bariu, carbonat de calciu, oxide de titan, oxid de zirconiu, conform documentelor financiare atasate.

Materiale piezoelectrice de tip $Ba_{1-0,3x}Sr_{0,3x}Ti_{0,2(4+x)}Zr_{0,2(1-x)}O_3$ (BCTZO) au fost preparate prin reactie in faza solida. Esantioane BCTZO45, BCTZO50 si BCTZO55 corespunzatoare compozitiilor cu $x = 0,45; 0,50$ si $0,55$ au fost dozate din pulberi de inalta puritate ($BaCO_3$, $CaCO_3$, ZrO_2 si TiO_2) si granulatie de aproximativ 1 μm . Omogenizarea pulberilor s-a realizat in alcool etilic timp de 10 ore folosind o moara planatera cu vase si de bile de agat. Pentru determinarea temperaturii de calcinare, dupa uscarea amestecului de materii prime, s-a efectuat prin DSC analiza termica a pulberilor omogenizate. Astfel, in urma verificarii prin XRD, pulberile calcinate in aer la $1350 ^\circ C$ /

5h au fost remacinate 5 h in alcool etilic. Dupa uscare, granulare, sitare si presare uniaxiala in matrite cilindrice, s-au obtinut esantioane cu densitate in crud mai mare de 50 % care au fost sinterizate in aer intre 1450 °C si 1525 °C timp de 4 ore. Tinte ceramice BCTZO45, BCTZO50 si BCTZO55 cu densificare mai mare de 90 % s-au selectat prin XRD dintre probele sinterizate la 1500 oC / 4h, acestea fiind slefuite pentru inlaturarea zonei superficiale si realizarea unei geometrii adecvate.

Activitatea 1.2. Investigarea chimica si structurala a tintelor de BZT-xBCT.

Difractogramele XRD ale celor trei tinte ceramice prezinta o structura perovskitica. Cum pentru aceste sisteme la temperatura camerei pot coexista mai multe faze cristalografice, pentru usurinta compararii probelor s-au indexat Miller intr-o simetrie (pseudo)cubica (Pm-3m) Figura 1. De asemenea s-a extras reflexia $K_{\alpha 2}$ din difractograma pentru a evita suprapunerea efectelor de splitare. Se remarca trecerea treptata spre o simetrie tetragonala odata cu trecerea de la proportia de 45 la 55. In figura 2, in care apare numai domeniul unghiular 42-48° se observa clar acest efect.

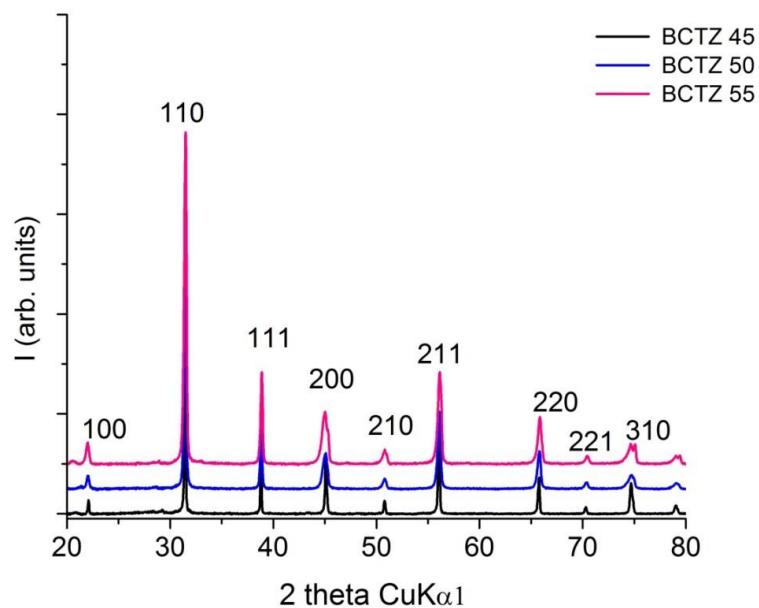


Figura 1 Difractograma de raza X a ale celor trei tinte ceramice

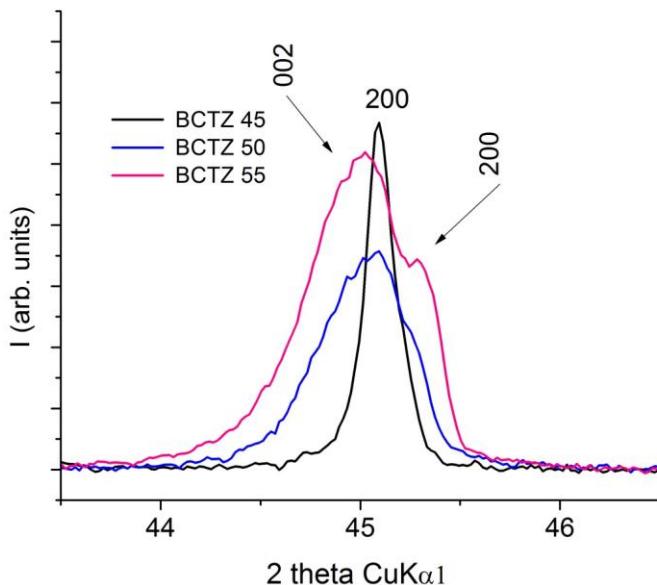


Figura 2 Difractograma de raza X a ale celor trei tinte ceramice in domeniul unghiular 42-48°

Obiectivul II: Optimizarea procesului de depunere a filmelor subtiri de BZT-xBCT pentru integrarea acestora în aplicatii piezoelectrice.

Activitatea 2.1. Depunerea de filme subtiri de BZT-xBCT prin PLD

Filmele subtiri de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$, abreviat BCTZ, au fost depuse prin ablatie laser pe substraturi de siliciu platinizat (Pt/Si) și pe substrat de titanat de stontiu dopat cu Nb (STON). Pentru depunere au fost folosite tintelete descrise mai sus (BCZT45 și BCTZ50%). Lungimea de undă folosita a fost de 193 nm (ArF) iar fluenta laser a variat între 2.5 și 3 mJ/cm^2 . Substratul a fost montat pe un sistem de incalzire electric, setat la temperaturi între 625° și 700°C și menținut la distanțe de 4 și 5 cm de tinta. În timpul procesului de depunere, în camera de recacie a fost introdus oxigen la presiuni între 0.1 și 0.6 mbar. Numarul de pulsuri a fost de 15.000 și respectiv 45.000. Aceste condiții experimentale sunt detaliate în tabelul urmator. În timpul depunerilor, tintelete au fost rotite și translatate evitându-se astfel deteriorarea acestora. Incazirea substraturilor a fost facuta cu o viteza de $50^\circ/\text{min}$ iar racirea cu $10^\circ/\text{min}$ în atmosferă de oxigen la presiunea de 2.9 mbar.

Proba	Target	Collector	N _{Pulse}	Spot Area (mm ²)	Φ _{laser} (J/cm ²)	λ (nm)
172	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193
173	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193
174	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193
175	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	2.5	193
176	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	2.5	193
177	BCTZ 45%	Pt	15000	0.95	3	193
178	BCTZ 45%	Pt	45000	0.95	3	193
179	BCTZ 45%	Pt	45000	0.95	2.5	193
180	BCTZ 45%	STON	15000	0.95	3	193

Investigatiile executate dupa depunere au cuprins: topografia suprafetei efectuata cu ajutorul microscopiei de forta atomica (AFM – marca Park XE-100), microscopie electronica (SEM), analiza structurala cu ajutorul difractiei de raze X (XRD – marca Panalytical Xpert MPB), analize de componitie chimica prin spectroscopie de masa a ionilor secundari (SIMSHiden Analytical), determinari de proprietati din masuratori spectro-elipsometrice (SE marca Woollam), de constanta dielectrica la frecvente joase cu ajutorul unui analizor de impedanta marca Agilent 4294A; PFM cu ajutorul unui microscop de forta atomica Park XE-100 si a unui amplificator lock-in.

Activitatea 2.2. Depunerea de filme subtiri de BZT-xBCT prin RF-PLD

Folosind tehnica de depunere laser pulsata asistata de o descarcare de radiofrecventa in oxigen- RF-PLD, au fost depuse straturi subtiri in aceleasi conditii ca si cele obtinute prin PLD, pentru comparatie. Conditii de depunere sunt sintetizate in tabelul de mai jos.

Proba	Target	Collector	N _{Pulse}	Spot Area (mm ²)	Φ_{laser} (J/cm ²)	λ (nm)	RF Power (w)
172 n	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193	100
173n	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193	200
174n	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	3	193	50
175n	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	2.5	193	100
176n	BCTZ 50%	Pt	15000	0.95	2.5	193	200
177n	BCTZ 45%	Pt	15000	0.95	3	193	100
178n	BCTZ 45%	Pt	45000	0.95	3	193	200
179n	BCTZ 45%	Pt	45000	0.95	2.5	193	100
180n	BCTZ 45%	STON	15000	0.95	3	193	100

Activitatea 2.3 Analizare morfolologica AFM, SEM. Analizare structurala XRD. Analizare chimica si optica. Analizare dielectrica si piezoelectrica(PFM).

In cadrul acestei activitati au fost investigate straturile subtiri de BCTZ obtinute atat prin PLD cat si prin RF-PLD. In cazul straturilor subtiri obtinute prin RF-PLD s-a contatcat aparitia de crapaturi la suprafata stratutilor subtiri, acestea incepand chiar sa se exfolieze in cazul filmelor depuse la temperaturi mari. Acest fapt necesita investigatii suplimentare pentru a determina cauza acestor probleme de crestere a straturilor subtiri de BCTZ.

In cazul straturilor subtiri de BCTZ, imaginile de microscopie de forta atomica, scanate pe o arie de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, prezentate in figurile 3 si 4 indica o suprafata curata, fara defecte majore gen crapaturi, picaturi sau formatiuni straine, cu o rugozitate de ordinul nanometrilor.

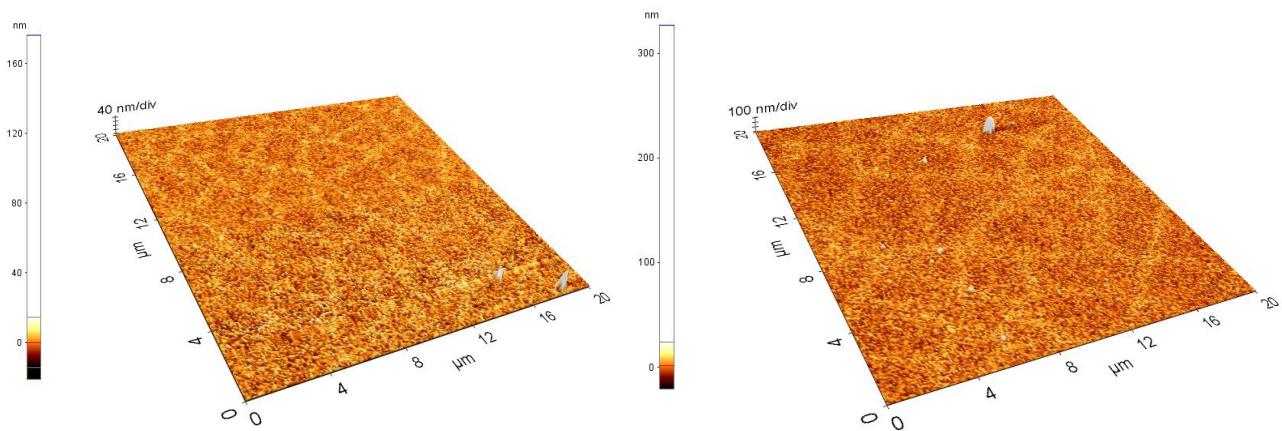


Figura 3 Imagini 3D ce reprezinta topografii ale suprafetelor filmelor de BCTZ 50 (stanga) si BCTZ 45 (dreapta) depuse prin PLD pe substrat de Pt/Si, 15.000 pulsuri, $T=700^{\circ}\text{C}$

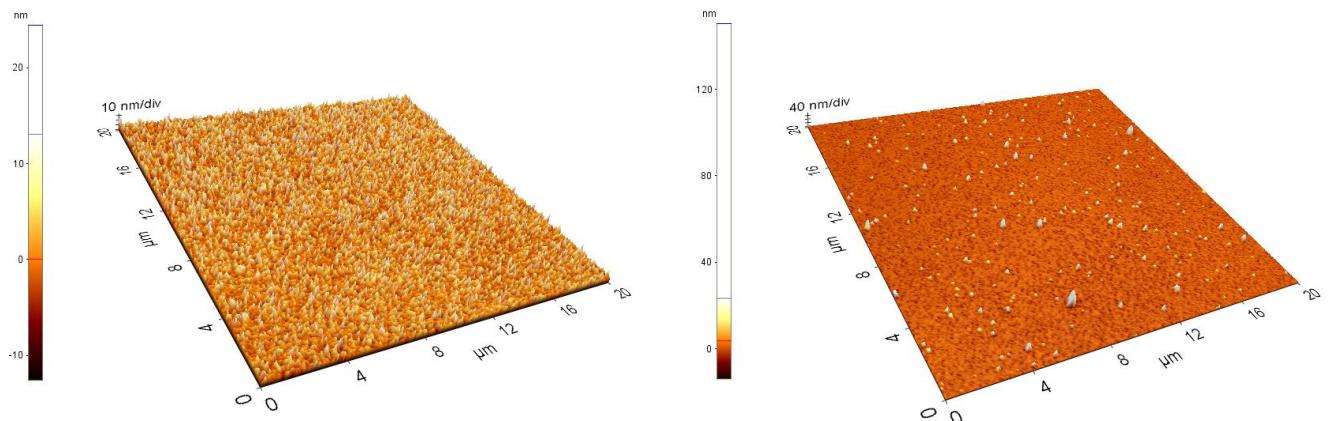


Figura 4 Imagini 3D ce reprezinta topografii ale suprafetelor filmelor de BCTZ 50 (stanga) după la $T_{\text{sub}}=625^{\circ}\text{C}$ pe substrat de Pt/Si si BCTZ 45 (dreapta) după la $T_{\text{sub}}=700^{\circ}\text{C}$ pe substrat de STON, 15.000 pulsuri

Investigand mai detaliat starea suprafetelor filmelor de BCTZ prin microscopie electronica de baleaj (SEM) se observa aparitia unor formatiuni cristalografice bine conturate, de forma triunghiulara. Imaginele luate in sectiune transversala indica atat o crestere columnara a filmului dar si aparitia unor defecte in structura filmului si anume a unor crapaturi (din loc in loc) ce apar pe toata grosimea filmului. Aceste crapaturi apar, cel mai probabil, datorita diferentei de coeficienti termici intre materialele componente ale substratului (Pt/Si) si BCTZ, o racirea prea rapida ducand la aparitia unor tensiuni in

structura. Acest aspect al cresterii filmelor poate fi remediat printr-o racire mult mai lenta.

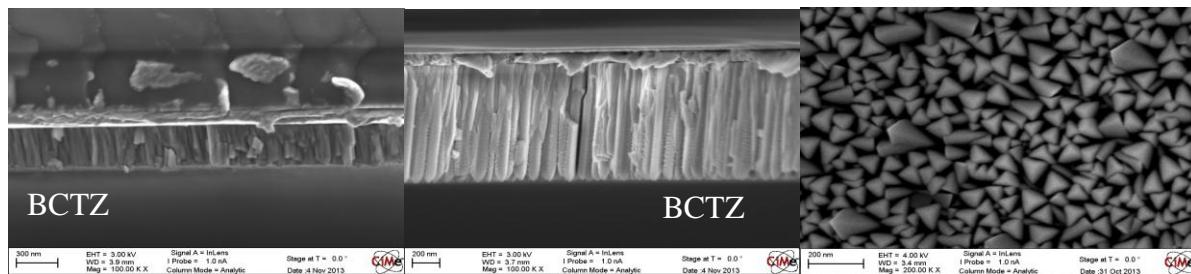


Figura 5 Imagini SEM pentru filme de BCTZ 45% depuse pe substrat de Pt/Si la 15.000 pulsuri (stanga) si 45.000 pulsuri (centru, dreapta), $T_{sub}=700^{\circ}C$

Difractogramele de raze X indica cresteri pe diverse directii cristalografice, astfel pentru filme depuse in aceleasi conditii de temperatura, presiune oxigen, distanta sustrat-tinta, nr pulsuri dar pe substraturi diferite, si anume pe siliciu platinizat si titanat de strontiu si bariu dopat cu niobiu, filmele cresc orientate diferit. Pentru BCTZ/Pt acestea cresc orientate preponderent (020) iar pentru BCTZ cristalitele sunt preponderent orientate (111). In ambele cazuri se observa si cresteri pe alte directii dar acestea sunt totusi mai mici pentru BCTZ/STON.

In cazul filmelor depuse din tinta BCZT50 pe substrat de Pt/Si s-a urmarit efectul temperaturii substratului. Difractogramele XRD (fig.6) indica formarea unor filme orientate preferential (110) si (111) cu o mai buna cristalinitate in cazul probei depuse la temperatura mai mare.

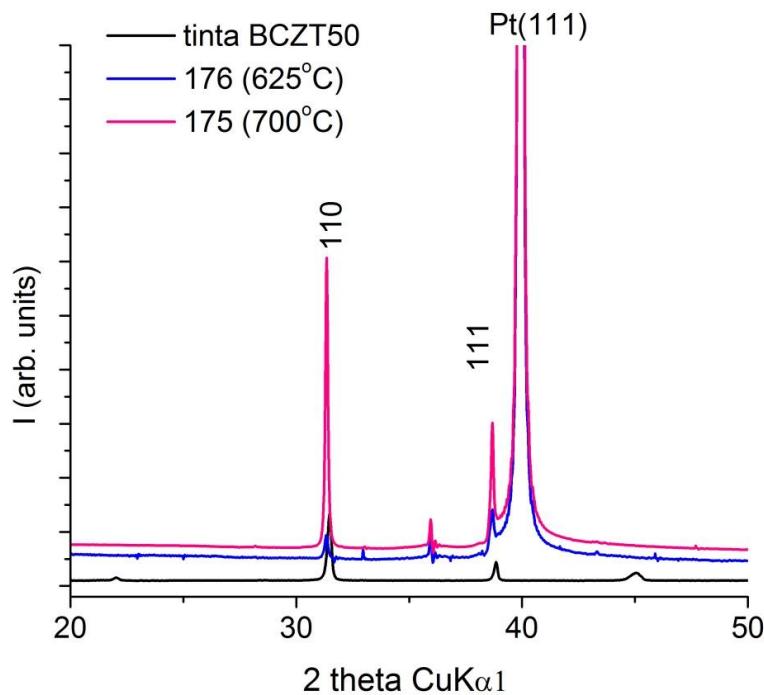


Figura 6: Difractograma de raza X a tintei de BCZT50 si a filmelor obtinute din aceasta pe substrate de Pt/Si depuse la 625°C si 700°C

In cazul depunerii din tinta BCZT45 s-a studiat efectul naturii substratului folosit si a grosimii filmului controlata din numarul impulsurilor. Substratul de Pt/Si induce o crestere preferentiala (110) si (111). Se remarcă diferențe de intensitati in cazul filmului mai gros.

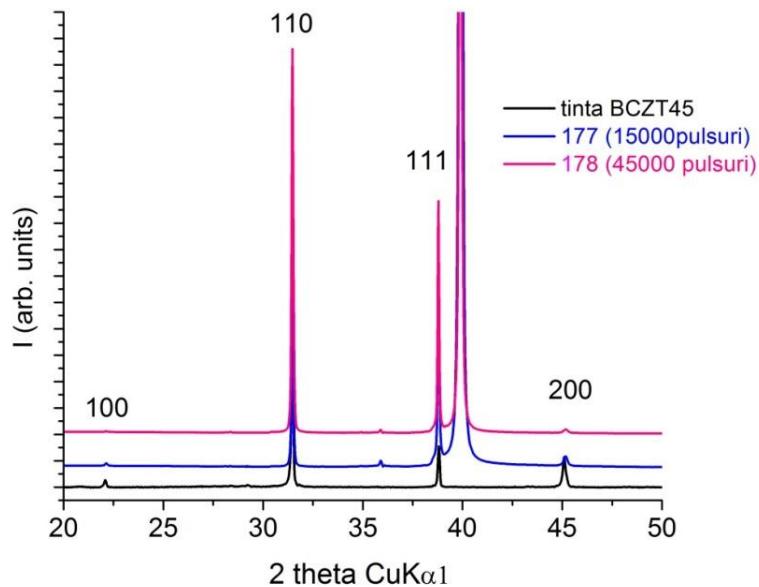


Figura 7: Difractograma de raza X a tintei de BCZT45 si a filmelor obtinute din la 15.000 de pulsuri si 45.000 de pulsuri

Depunerea pe STON induce cresterea numai pe directia cristalografica (001). Analiza compozitionala determinata cu ajutorul spectroscopiei de masa a ionilor secundari (SIMS) pentru filmele de BCTZ depuse din tinte de concentratii diferite indica prezenta tuturor elementelor chimice necesare (Ba, Ca, Ti, Zr), dovedindu-se astfel transferul stoichiometric de componozitie de la tinta la substrat. Procentul de zirconiu este mai mare in proba de BCZT45.

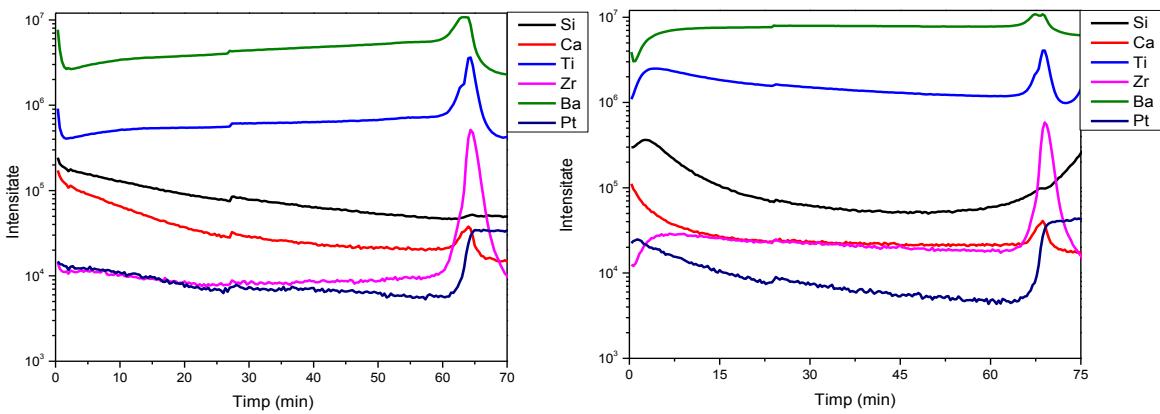


Figura 8: SIMS pentru filme de BCTZ 50% (stanga) si BCTZ 45% (dreapta) depuse pe Pt/Si in aceleasi conditii.

Din punct de vedere al proprietatilor optice, determinate cu ajutorul spectroelipsometriei in domeniul spectral 300-1000 nm, se observa ca (figura 8) valorile indicilor de refractie sunt grupate in 2 zone distincte si anume, valori mai mari pentru BCTZ45% (probele 177-179) si valori mai mici pentru componitia BCTZ 50% (probele 173-176). Cele mai mari valori ale indicelui de refractie se obtin pentru proba 178, $n=2.35$ ($\lambda=500$ nm). Aceste valori sunt normale pentru astfel de tipuri de materiale, titanatul de bariu avand la aceeasi lungime de unda $n=2.43$.

Din punct de vedere al coeficientului de extinctie si implicit al absorptiei optice, pentru toate probele s-au obtinut valori mici $k<0.2$ ($\lambda=300$ nm) la lungimi mai mari de 450 nm filmele subtiri sunt transparente optic.

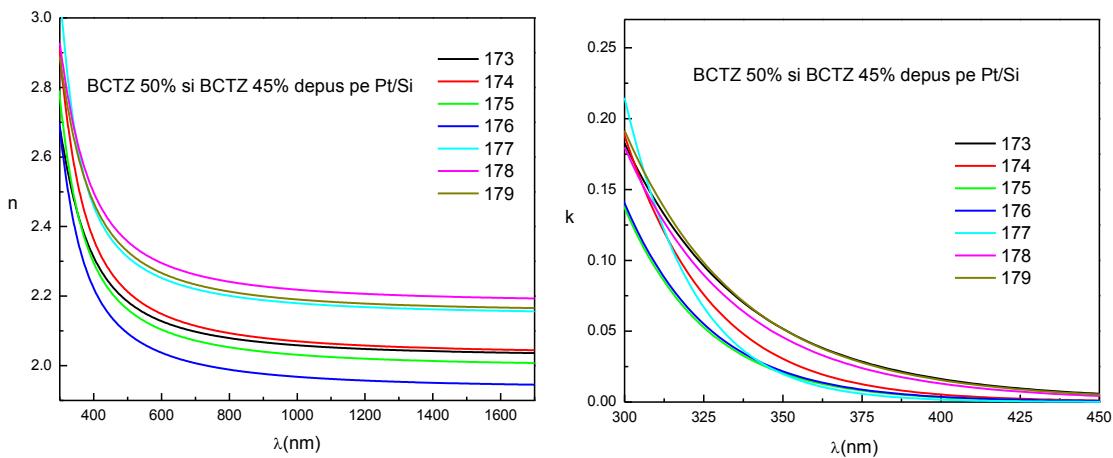


Figura 9: Dependetele lui n si k de lungimea de unda pentru filme subtiri de BCTZ 45 si 50% depuse pe substrat de Pt/Si

Tot cu ajutorul spectroelipsometriei au fost calculate grosimile si rugozitatile filmelor subtiri de BCTZ acestea fiind prezentate in tabelul de mai jos. Comparand grosimile rezultate pt BCTZ45% depuse in aceleasi conditii dar la un numar diferit de pulsuri (15 si 45 mii) rezulta valori asemanatoare ca si cele obtinute cu ajutorul SEM-ului (vezi figura de mai sus). In cazul rugozitatilor, acestea nu sunt comparabile cu cele rezultate din analizele de microscopie de forta atomica, cele reiesite din SE fiind mai mari. Aceste diferente se pot explica in doua moduri: ariile pe care se efectuaza masuratorile experimentale sunt diferite in cazul celor doua tehnici (AFM – μm^2 , SE – mm^2) existand posibilitatea ca pe suprafata sa existe totusi anumite formatiuni provenite din proba sau din contaminarea ulterioara. o a doua explicatie poate veni din faptul ca in elipsometrie stratul rugos se aproximeaza ca fiind compus de 50% material si 50% aer, in realitate procentul putand fi diferit.

Se obtin grosimi mai mici ale filmelor in cazurile in care distanta substrat-tinta a fost mai mare (174-176) sau in cazul scaderii fluentei laser (175, 179).

Proba	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)
173 BCTZ 50	335.797±2.61	17.826±1.26
174 BCTZ 50	174.873±1.68	40.310±1.21
175 BCTZ 50	120.477±0.941	34.011±1.01
176 BCTZ 50	106.520±0.508	35.734±0.491
177 BCTZ 45	319.049±1.49	24.808±0.528
178 BCTZ 45	803.831±7.63	50.982±0.87
179 BCTZ 45	498.645±6.09	51.138±0.946

Determinarea comportamentului functiei dielectrice de frecventa a fost determinat cu ajutorul unui analizor de impedanta. Concret au fost facute masuratori de capacitate/pierderi dielectrice, constanta dielectrica relativa fiind calculata in aproximativa condensatorului plan folosind grosimile determinate mai sus.

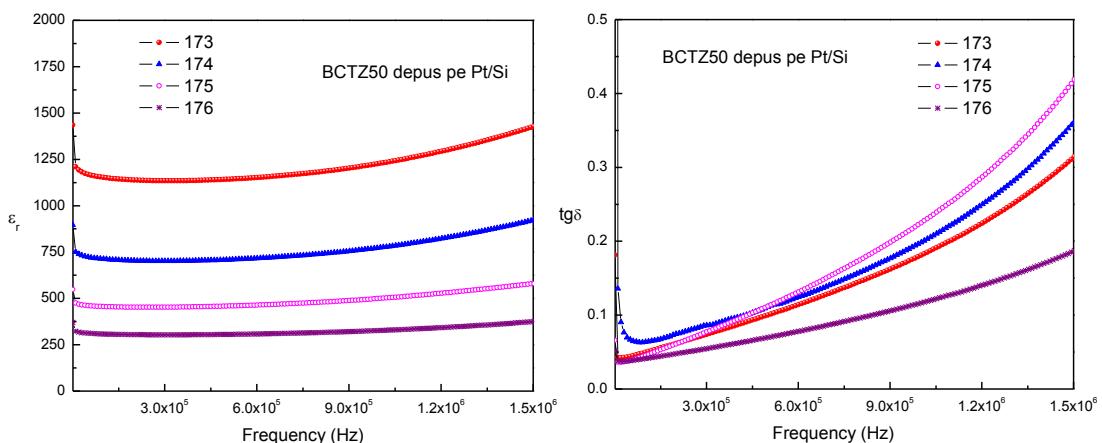


Figura 10 Dependentele constantei dielectrice si ale pierderilor de frecventa pentru filme subtiri de BCTZ 50% depuse pe Pt/Si

Cele mai mari valori ale constantei dielectrice relative (~1500) au fost obtinute pentru filmele depuse din tinta BCTZ 45% in timp ce pentru BCTZ 50% valoarea maxima a fost de 1250.

Din punct de vedere al pierderilor dielectrice, acestea sunt de ordinul 10^{-2} la frecvente joase, comparabile ca si valori pentru ambele compozitii.

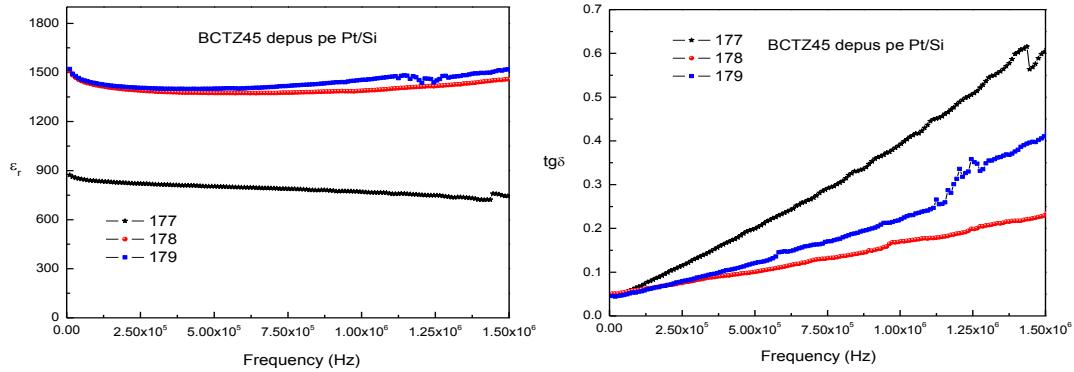


Figura 11 Dependentele constantei dielectrice si ale pierderilor de frecventa pentru filme subtiri de BCTZ 45% depuse pe Pt/Si

Rezultatele microscopiei de raspuns piezoelectric sunt prezentate in Figura 10. Au fost folosite cantilevere cu varful de platina care au fost aduse in contact cu suprafata filmelor, apoi s-a aplicat un camp electric dc si unul de test ac intre electrodul inferior metalic si varful de Pt. Campul dc a fost generat utilizand un amplificator de voltaj, iar cel ac de test cu ajutorul unui amplificator lock-in. Acelasi generator lock-in a fost folosit pentru a analiza deflectia verticala a semnalului de la PSDP, pentru a extrage amplitudinea si faza oscilatiilor cantileverului induse de deformarea locala datorata campului electric aplicat dc. Straturile subtiri de BCTZ/Pt/Si prezinta un histeresis piezoelectric ceea ce confirma caracteristicile piezoelectrice ale acestor straturi subtiri. Dependența coeficientului piezoelectric d33 de campul electric aplicat este prezentata in Fig. 12.

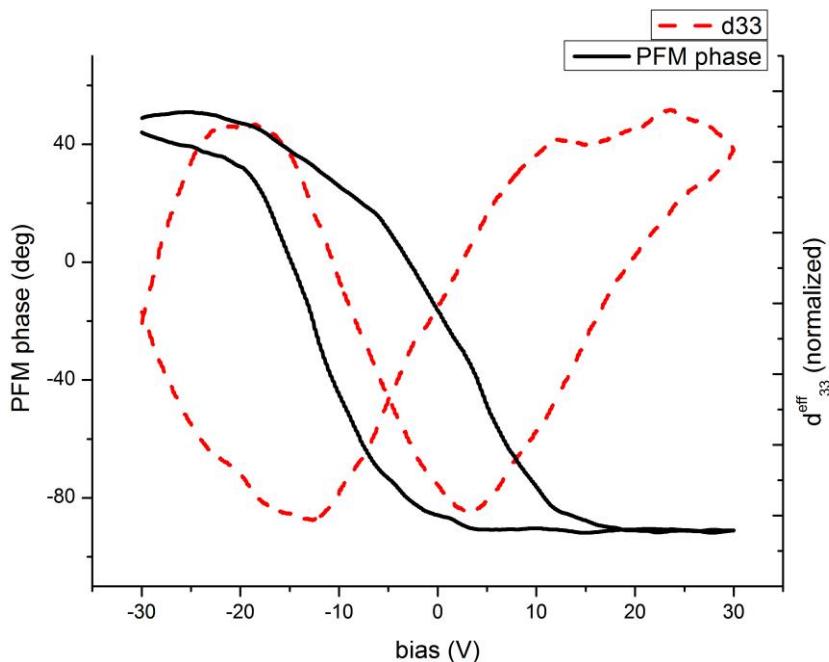


Figura 12 Dependenta coeficientului piezoelectric d_{33} de campul electric aplicat

Activitatea 2.4: Management, analiza rezultatelor, diseminarea, editare

Datorita rezultatelor bune obtinute pana acum in proiect comparativ cu raportarile existente in literatura, au fost efectuate urmatoarele activitati de diseminare in cadrul a trei conferinte:

1. INDLAS 2013 – In mai 2013, a fost sustinuta prezentarea orala cu titlul “Pulsed laser deposition growth of lead-free $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ thin films and their structural, optical and electrical properties” in cadrul careia au fost prezentate proprietatile filmelor de $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ depuse pe substrate de Pt/SiO₂/Si prin depunere laser pulsata. In urma investigatiilor structurale si morfologice, s-a observat ca filmele prezinta suprafete netede, cu faza de perovskit pura. De asemenea, acestea au constanta dielectrica moderata (≈ 450) si pierderi dielectrice relativ reduse ($\approx 3,5\%$).
2. COLA 2013 – In cadrul acestei conferinte a fost diseminat posterul cu titlul “The structural, optical and electrical properties for triple-point composition $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ thin films obtained by Pulsed Laser Deposition”. Au fost prezentate rezultatele obtinute in urma depunerii de filme subtiri perovskitice

fara plumb de $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ cu aplicabilitate in dispozitivele MEMS. Filmele prezinta o constanta dielectrica (≈ 1200) si pierderi dielectrice mai reduse decat cele raportate anterior($\approx 1,5\%$). Măsurările piezoelectrice au aratat un comportament promitor pentru filmele de BCTZ depuse pe Pt / Si.

3. E-MRS 2013 Spring Meeting – Posterul cu titlul “Pulsed laser deposition growth of lead-free $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ thin films and their structural, optical and electrical properties” a fost sustinut in acrul acestia. Astfel, au fost disseminate proprietatile structural, optice si electrice ale filmelor de BCTZ obtinute pe substrate de Pt/Si prin depunere laser pulsata.

A fost, de asemenea, realizata pagina de web a proiectului:
http://ppam.inflpr.ro/TE_14_ro.htm.

In concluzie, se poate afirma ca obiectivele primei etape au fost atinse avand in vedere rezultatele prezentate in raport. De asemenea, se afla deja in desfasurare activitati aferente etapei din anul 2014, respectiv:

- Obtinerea de heterostructuri bazate pe filme subtiri de BZT-xBCT cu proprietati piezoelectrice inalte.

Director de proiect,

Dr. Nicu Doinel Scarisoreanu