



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01372**

(22) Data de depozit: **09.12.2011**

(41) Data publicării cererii:
28.12.2012 BOPI nr. **12/2012**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI
INFLRP, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **SCĂRIȘOREANU NICU DOINEL,
STR. SCHITULUI NR.8, BL.11B, SC.1,
AP.34, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DINESCU MARIA, STR. BÎRCA NR.17,
BL.M8, SC.A, AP.17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ANDREI ANDREEA CARMEN,
STR. PANSELELOR NR. 2, BL. B8, SC. 2,
AP. 18, MĂGURELE, IF, RO;**
• **BIRJEGA RUXANDRA,
STR. GENERAL AV. ANDREI POPOVICI
NR.6A, SC.A, AP.14, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **METODĂ DE PRODUCERE A STRATURILOR SUBȚIRI
PEROVSKITICE FĂRĂ PLUMB DE TITANAT DE SODIUM ȘI
BISMUT ($\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$) CU PROPRIETĂȚI DIELECTRICE
ÎNALTE**

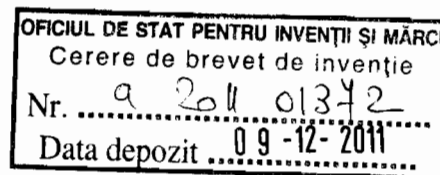
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi subțiri perovskitice de titanat de sodiu și bismut $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (prescurtat NBT), cu caracteristici morfologice, structurale, optice și dielectrice compatibile cu aplicațiile electronice de joasă frecvență, bazate pe tehnologia siliciului, folosind tehnica de depunere cu laseri pulsați. Procedeu conform invenției constă în depunerea, pe un substrat țintă de siliciu metalizat cu un strat de platină gros de 100 nm, a unor straturi

subțiri de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, folosind tehnica de depunere cu laseri pulsați, rezultând o depunere de NTB/Pt/Si cu grosimea totală de $417,272 \pm 3,57$ nm, având valoarea lărgimii benzii interzise de $3,8 \pm 0,05$ eV, valori ale pierderilor dielectrice sub 0,05 și valori ale permisivității dielectrice de 1450 la 10 kHz.

Revendicări: 4
Figuri: 4





DESCRIEREA PROPUNERII DE BREVET

Titlul:

Metoda de producere a straturilor subtiri perovskitice fara plumb de titanat de sodium si bismut ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) cu proprietati dielectrice inalte.

Autori: Scarisoreanu Nicu Doinel, Dinescu Maria, Ruxandra Birjega, Andreea Andrei.

Inventia se refera la un procedeu original de obtinere a straturilor subtiri fara plumb de titanat de sodium si bismuth- $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) cu caracteristici morfologice, structurale, optice si dielectrice compatibile cu aplicatii electronice de frecventa joasa bazate pe tehnologia siliciului, folosind tehnica de depunere cu laseri pulsati (PLD). Aceasta inseamna ca au fost produse straturi subtiri policristaline de NBT depuse pe suport de siliciu metalizat cu platina care prezinta pe de o parte, valori mari ale constantei dielectrice de pana la 1400, iar pe de alta valori mici ale pierderilor dielectrice de pana la $\tan \delta = 0.05$.

Titanatul de sodiu si bismut- $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT- se numara printre cele mai promitatoare materiale ale titanatului de plumb si zirconiu (PZT), in special datorita proprietatilor dielectrice si piezoelectrice. Titanatul de sodiu si bismut face parte din familia materialelor perovskitice pe baza de bismut in care atomul din site-ul A este inlocuit. Structura cristalina, tranzitiile de faza si proprietatile fizice au fost indelung studiate inca de la descoperirea lui de catre *Smolensky* in 1960 [1]. Avand tranzitiile de faza complicate, titanatul de sodiu si bismut poate fi considerat un excelent material de studiu in ceea ce priveste comportamentul feroelectricilor relaxori la tranzitia de faza. Exista insa, opinii divergente legate de tranzitiile de faza si starile electrice observate in titanatul de sodiu si bismut. De exemplu, *Sakata et. al* [2, 3] au observat un histeresis dublu la temperaturi inalte si au concluzionat ca este rezultatul existentei unei faze

antiferoelectrice in timpul tranzitiei de faza difuze. *Park si Hong* [4], precum si *Suchanicz et al* [5] sugereaza in schimb aparitia unor regiuni micropolare, iar schimbarile in dinamica si marimea acestor regiuni micropolare pot fi cauza pentru histeresis-ul dublu aratat. Titanatul de sodiu si bismut prezinta o temperatura Curie relativ ridicata, $T_c=230^\circ\text{C}$, polarizare remanenta mare ($38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) si coeficientul piezoelectric $d_{33}=125 \text{ pC}/\text{N}$ [6, 7]. O alta abordare pentru obiectul acestei inventii vine din considerente legate de protejarea mediului inconjurator, deoarece materialele feroelectrice lipsite de plumb nu sunt inca folosite la scara industriala (plumbul este un element chimic extrem de nociv pentru mediul inconjurator) [8, 9]. Uniunea Europeana a dat o directiva privind restrictionare folosirii unor elemente nocive in industrie (plumb, cadmiu, mercur, crom hexavalent, etc.), directiva care specifica un termen limita, anul 2012 ca ultim an al utilizarii acestor elemente. Termenul limita este vazut ca un termen orientativ, deoarece trebuie sa existe materiale cu proprietati similare sa inlocuiasca sistemele feroelectrice pe baza de plumb, de exemplu $\text{Pb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{TiO}_3$ - titanatul de plumb si zirconiu care este cel mai folosit feroelectric in industrie.

Procedeul original de productie consta in depunerea straturilor subtiri de NBT pe un suport disponibil comercial de siliciu monocristalin metalizat cu platina, plecand de la o tinta de NBT stoichiometrica si folosind un laser cu Nd-YAG care poate emite la 4 lungimi de unda (1064, 532, 355, 265 nm). Substratul comercial de siliciu metalizat cu platina folosit are urmatoarea configuratie: Pt (100 nm)/ TiO_2 (25 nm)/ SiO_2 (400 nm)/Si (denumit pe scurt Pt/Si), straturile intermediare de TiO_2 si SiO_2 avand rol de bariera de difuzie a speciilor chimice la temperaturi mari. Deasupra straturilor subtiri de NBT/Pt/Si au fost depusi, prin sputerizare cu magnetron si cu ajutorul unei masti metalice, electrozi circulari de aur cu o arie de 220 micrometri, rezultand heterostructura de test Au/NBT/Pt/Si care a putut fi caracterizata din punct de vedere dielectric in aproximatia capacitorului plan.

Sistemul de ablatie contine un laser pulsant cu Nd-YAG (CONTINUUM, SURELITE II-10), precum si un sistem de vid. Pentru laserul cu Nd-YAG, lungimea temporala a pulsului laser este de 5 nanosecunde, iar distributia de intensitate este gaussiana, cu o energie pe puls de 650 mJ (la 1064 nm), 300 mJ (la 532 nm), 155 mJ (la 355 nm) si 90 mJ (la 265 nm). Posibilitatea de a genera radiatie cu patru lungimi de unda distincte (din

IR apropiat pana in UV) permite efectuarea de studii parametrice in raport cu lungimea de unda a radiatiei utilizate. S-a urmarit ca radiatia laser sa fie focalizata pe tinta montata in interiorul camerei de reactie, sub un unghi de incidenta de 45° . Depunerile de filme subtiri s-au realizat in atmosfera controlata de gaz reactiv (oxigen), prin folosirea unui sistem de vid conectat la camera de reactie, dar si al unui sistem de transport de gaze performant pe baza de mass-flow si controller. Sistemul de vid contine: i) o pompa primara si o pompa turbomoleculara pentru obtinerea de presiuni scazute (vid inalt) in incinta camerei de reactie, ii) joje pentru masurarea presiunii in camera de reactie si iii) accesorii necesare alimentarii electrice a pompelor de vid. Incinta de iradiere este prevazuta cu o trecere cu dispozitiv special pentru admisia de gaz in timpul proceselor de depunere prin ablatie laser in atmosfera reactiva. In interiorul camerei de iradiere s-au instalat doi suporti, pentru tinta si substrat. Suportul de tinta este unul complex, multi-tinta, care permite folosirea mai multor tinte (maxim 4 tinte) in timpul depunerii si care s-a montat pe axul unui motor. In felul acesta tinte pot fi rotite si translatate in timpul procesului de iradiere, pentru a se evita formarea craterelor. Viteza de rotatie se poate varia din exterior, prin modificarea tensiunii aplicate pe motor. Suportul substratului este montat intr-un plan paralel cu cel al suprafetei tinte, intr-un sistem care permite varierea distantei tinta – substrat. El poate fi incalzit electric pana la temperaturi de 800° Celsius. Pentru ambii suporti controlul exterior s-a realizat prin intermediul unor cabluri electrice conectate cu interiorul prin treceri speciale adaptate lucrului la presiuni joase. Camera de iradiere astfel realizata si echipata a fost testata in vederea stabilirii conditiilor experimentale necesare realizarii unor presiuni initiale joase, inferioare valorii de 10^{-6} mbar.

Conditiiile experimentale utilizate pentru producerea de straturi subtiri de NBT au fost optimizate printr-un studiu parametric, rezultand in principal o valoare de referinta ale fluentei laser pentru care structura cristalina si comportamentul dielectric al straturilor subtiri de NBT depuse pe Pt(111)/Si(100) sunt superioare celor aratate in forma bulk/volumica; acestea sunt rezumate in tabelul 1.



Tinta	Substrat	Numar pulsuri	Frecventa laser (Hz)	Fluenta laser (J/cm^2)	Temperatura substrat	Lungimea de unda (nm)
$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	36.000	10	3	650°	265

Tabelul 1. Conditiiile experimentale folosite la depunerea de filme de NBT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si.

Straturile subtiri rezultate, NBT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, au fost investigate din punct de vedere structural (difracție de raze X-XRD), optic (spectroelipsometrie-SE) și dielectric (spectroscopie dielectrică).

Studiile de raze X au fost efectuate atât pe tinta folosită cât și pe straturile de NBT rezultate pentru o analiză completă din punct de vedere structural. Tinta de $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) are difractograma de raze X tipică pentru o structură romboedrală (grup spațial R3c(161)). În spectru de raze X al tinte, ilustrat în culori gri în figura 1, se observă clar cele 2 maxime corespunzătoare (006) respectiv (024) de la $2\theta=40^\circ$, ca și reflexia de mică intensitate (113) de la $2\theta=38.5^\circ$. Structura NBT romboedrală poate fi descrisă ca o celulă pseudo-cubică ($\alpha=89.8^\circ$) cu o constantă de rețea de 3.89 Å. Banca de bancă de standarde XRD, JCPDS a Centrului Internațional de date difracție, International Centre for Diffraction Data cu sediul în Pennsylvania, SUA (2010) conține atât un standard pentru structură cu simetrie romboedrală (JCPDS 01-070-9850) cât și un standard pentru cea cu simetrie cubică (JCPDS 01-089-3109.) Constanta de rețea a tinte, considerând o rețea pseudocubică și folosind reflexiile (100) și (200), este identică cu cea a standardului structurii cu simetrie cubică.

Ca substrat s-a folosit un substrat de Pt/TiO₂/SiO₂/Si. Stratul de platina are o simetrie de asemenea cubică, cu o constantă de rețea de $a=3.92$ Å comparabilă cu constanta de rețea pseudo-cubică a NBT (3.89 Å).

Stratul subțire de NBT/ Pt/TiO₂/SiO₂/Si, obținut la o fluență laser de $3J/cm^2$, prezintă numai maxime ale fazei de NBT cu orientare (100) sau (110), după cum se poate vedea din Figura 2. Orientarea preferențială este (100). Considerând raportul între



intensitatile maximelor (h00) si (110) se poate considera ca 85 % sunt orientate (100), fata de 15 % cu o orientare (110). Orientarea (111) nu poate fi exclusa cu atat mai mult daca se are in vedere orientarea (111) a Pt. Eventuala reflexie (111)-NBT este inasa complet mascata de maximul foarte intens Pt(111). Constanta de retea de filmului format este indentica 3.89 Å cu a standartului de NBT-cubic.

Dependenta indicilor de refractie si ai coeficientilor de absorctie pentru straturi subtiri de NBT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si a fost determinate din masuratori de spectroelipsometrie. Aceste masuratori au fost efectuate cu ajutorul unui elipsometru marca Woollam in intervalul spectral 300-1700 nm. Pentru determinarea proprietatilor fizice (grosime si rugozitate) precum si a proprietatilor optice a fost necesar construirea unui model optic cu ajutorul caruia sa se poata obtine dependentele teoretice ale parametrilor masurati (ψ si Δ). Modelul optic in cazul filmelor subtiri de NBT/ Pt/Si cuprinde trei straturi de material: stratul de platina gros de 100 nm, stratul de NBT si rugozitatea. Datorita faptului ca platina este un material metalic si este gros de 100 nm si care prezenta absorctie mare, influenta substratului de siliciu este nula in cazul acestor masuratori [10]. Filmul subtire de BNBT0 a fost aproximat ca un material ce satisface relatia de dispersie Cauchy cu absorctie Urbach [11].

Relatia de dispersie a lui Cauchy descrie un material neabsorbant pentru lungimi de unda din zona vizibilului. In cazul existentei absorctiei se foloseste relatia lui Cauchy combinata cu absorctia Urbach. Indicii de refractie si coeficientii de extinctie sunt dati de relatiile:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2}$$

$$k = A_k \cdot e^{B(E-E_b)}$$

$$\epsilon_{Cauchy} = (n + jk)^2$$

unde A_n , B_n , C_n sunt parametrii Cauchy; λ – lungimea de unda, n – indicele de refractie, k - coeficientul de extinctie, A_k amplitudinea, B exponentul, $E=1240/\lambda$; $E_b=1240/\lambda_b$.

Valoarea grosimii filmului de NBT/Pt/Si rezultata din procesul de fitare este de 417.272±3.57 nm, iar rugozitatea calculata 50% aer si 50% film de NBT (in aproximatia

B-EMA) este de 1.738 ± 1.48 nm. Parametrii Cauchy-Urbach rezultati sunt: $A_n = 2.0786 \pm 0.0131$; $B_n = 0.066502 \pm 0.000915$; $A_k = 0.0074583 \pm 0.00125$; $B_k = 5.1822 \pm 0.391$.

In figura 2 este prezentata dependentă lui n și a lui k (inset) de lungimea de undă pentru un film subtire de NBT/Pt/Si depus la o temperatură a substratului de 650 Celsius, o presiune de 0,1 mbarr Oxigen și o fluentă de 3 J/cm^2 . Se poate observa că la lungimi de undă mai mari de 400 nm filmul devine practic transparent, coeficienții de absorbție fiind de ordinul 10^{-3} . Folosind valorile coeficienților de extincție obținuți din fitare și știind că $\alpha = 4\pi k/\lambda$, unde α este coeficientul de absorbție, și folosind plotarea $(\alpha E)^{1/2}$ (Tauc) funcție de E (eV) unde E este dată de formula $E(\text{eV}) = 1240/\lambda$ s-a putut aproxima band-gap cu o eroare de ± 0.05 eV, acesta fiind $E_0 \sim 3.8$ eV după cum se poate observa din Figura 3.

Proprietățile dielectrice au fost obținute prin măsurători de spectroscopie dielectrică efectuate la temperatura camerei în intervalul de frecvențe 100Hz- 1 MHz, folosind un analizor de impedanță HP 4294A. Se poate observa din figura 4 că stratul subtire de NBT/Pt/Si prezintă valori ale pierderilor dielectrice sub 0,05 la 10 kHz, în timp ce pentru o probă volumică de NBT acestea variază între 0,045 și 0.055 în intervalul 100 Hz- 1 MHz. Legat de partea reală a permitivității dielectrice, valoarea acesteia de aproximativ 1400 la 10 kHz este mult mai mare decât în materialul volumic, care scade constant de la aproximativ 800 pentru 100 Hz, la 600 pentru 1 MHz. De asemenea, dispersia cu frecvența este relativ redusă.

În concluzie, au fost determinate condițiile experimentale pentru a produce straturi subțiri perovskitice de NBT prin tehnica de depunere cu laseri pulsați, folosind ca substrat siliciu metalizat cu platina. Valoarea de $3,8 \pm 0.05$ eV a lărgimii benzii interzise a fost determinată prin tehnica spectroelipsometriei. Măsurătorile de spectroscopie dielectrică efectuate pe straturile subțiri de NBT/Pt/Si la temperatura camerei în intervalul de frecvențe 100Hz- 1 MHz, au arătat valori ale pierderilor dielectrice sub 0,05 la 10 kHz, iar pentru constanta dielectrică a fost obținută o valoare de maximum 1400, mult mai mare decât în materialul titanat de sodiu și bismut volumic.

Juny

Referinte.

1. Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I and Krainik N N 1961 Trans. Sov. Phys. Solid State **2** 2651.
2. Sakata K and Masuda Y 1974 Ferroelectrics **7** 347
3. Sakata K, Takenaka T and Naitou Y 1992 Ferroelectrics **131**, 219.
4. Park S E and Hong K S 1996 J. Appl. Phys. **79** 383.
5. Suchanicz J, Rolender K, Kania A and Handerek J 1988, Ferroelectrics **77** 107.
6. Y.M. Chiang, G.W. Farrey, and A.N. Soukhojak, Applied Physics Letters, **73**, 3683 (1998).
7. T.Takenaka and H. Nagata, Key Engineering Materials, **157/158**, 57 (1999).
8. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P.A. Thomas, A.M. Glazer, T.R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, Phys. Rev. B **68** , 014113, 2003.
9. T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2236, 1991.
10. Edward D. Palik, Handbook of optical constants of solids vol 1: pp. 340-341, 1985, ISBN 0125444206.
11. H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, Japan, 2007

REVENDICARI

1. Folosirea metodei de depunere cu laseri pulsati pentru producerea de straturi subtiri ecologice de titanat de sodiu si bismut $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.
2. Determinarea conditiilor experimentale (parametrii laser, presiune partiala de oxigen, temperatura de depunere) optime pentru obtinerea de straturi policristaline de $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ depuse pe suport de Pt/TiO₂/SiO₂/Si.
3. Obtinerea de straturi subtiri de NBT/ Pt/TiO₂/SiO₂/Si policristaline care prezinta o valoare a largimii benzii interzise de 3,8 +/-0.05 eV.
4. Obtinerea de straturi subtiri de NBT/ Pt/TiO₂/SiO₂/Si policristaline care prezinta valori ale constantei dielectrice de 1450 si pierderilor dielectrice de 0,05 la 10kHz.



Referinte.

1. Smolensky G A, Isupov V A, Agranovskaya A I and Krainik N N 1961 Trans. Sov. Phys. Solid State **2** 2651.
2. Sakata K and Masuda Y 1974 Ferroelectrics **7** 347
3. Sakata K, Takenaka T and Naitou Y 1992 Ferroelectrics **131**, 219.
4. Park S E and Hong K S 1996 J. Appl. Phys. **79** 383.
5. Suchanicz J, Rolender K, Kania A and Handerek J 1988, Ferroelectrics **77** 107.
6. Y.M. Chiang, G.W. Farrey, and A.N. Soukhojak, Applied Physics Letters, **73**, 3683 (1998).
7. T.Takenaka and H. Nagata, Key Engineering Materials, **157/158**, 57 (1999).
8. J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P.A. Thomas, A.M. Glazer, T.R. Welberry, B. Chaabane, M. Mezouar, Phys. Rev. B **68** , 014113, 2003.
9. T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2236, 1991.
10. Edward D. Palik, Handbook of optical constants of solids vol 1: pp. 340-341, 1985, ISBN 0125444206.
11. H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, Maruzen Co. Ltd., Tokyo, Japan, 2007

REVENICARI

1. Folosirea metodei de depunere cu laseri pulsati pentru producerea de straturi subtiri ecologice de titanat de sodiu si bismut $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.
2. Determinarea conditiilor experimentale (parametrii laser, presiune partiala de oxigen, temperatura de depunere) optime pentru obtinerea de straturi policristaline de $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ depuse pe suport de Pt/TiO₂/SiO₂/Si.
3. Obtinerea de straturi subtiri de NBT/ Pt/TiO₂/SiO₂/Si policristaline care prezinta o valoare a largimii benzii interzise de 3,8 +/-0.05 eV.
4. Obtinerea de straturi subtiri de NBT/ Pt/TiO₂/SiO₂/Si policristaline care prezinta valori ale constantei dielectrice de 1450 si pierderilor dielectrice de 0,05 la 10kHz.



Figuri.

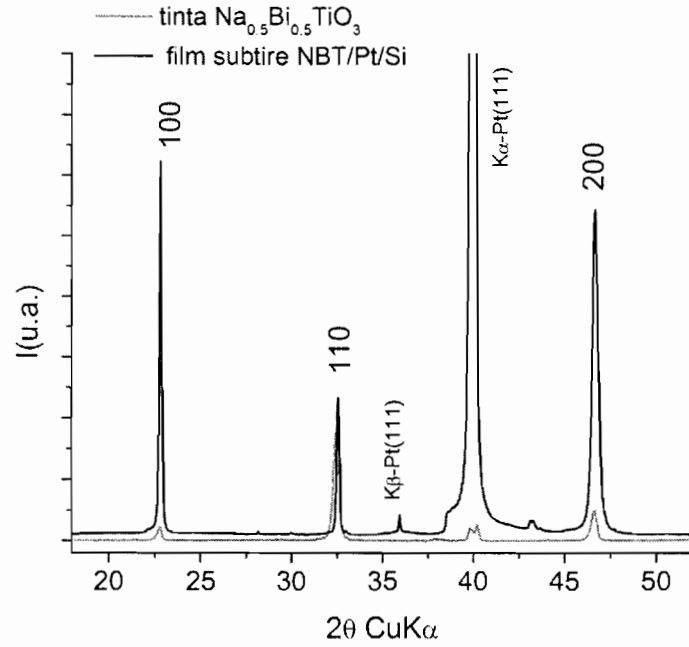


Figura 2. Difractograma de raze X a stratului subtire policristalin de NBT/Pt/Si.

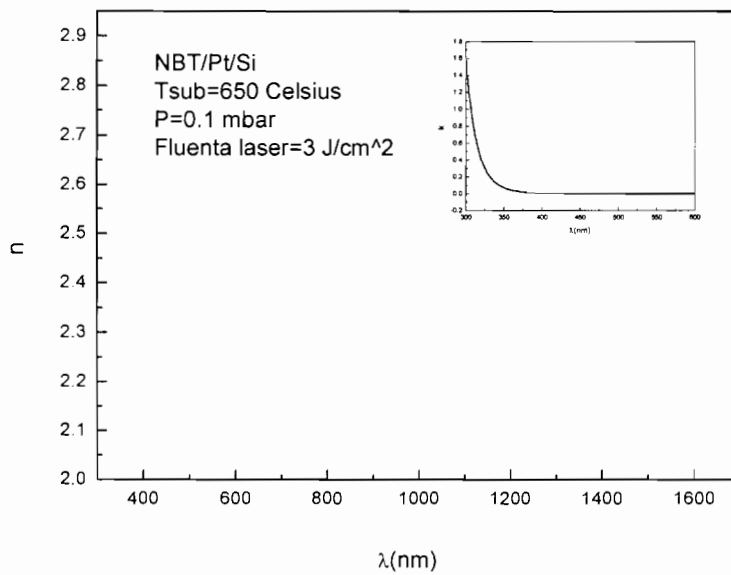


Figura 2. Dependenta valorilor indicelui de refractie si acoeficientului de extinctie de lungimea de unda a stratului subtire policristalin de NBT/Pt/Si.

Grum

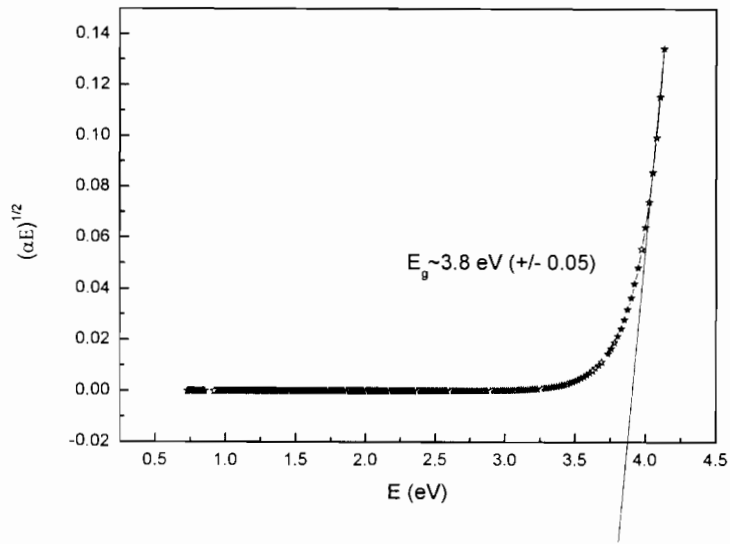


Figura 3. Extrapolarea lineară Tauc a $(\alpha E)^{1/2}$ în funcție de E (eV) și valoarea lărgimii benzii interzise pentru heterostructura de test NBT/Pt/Si.

Lucy

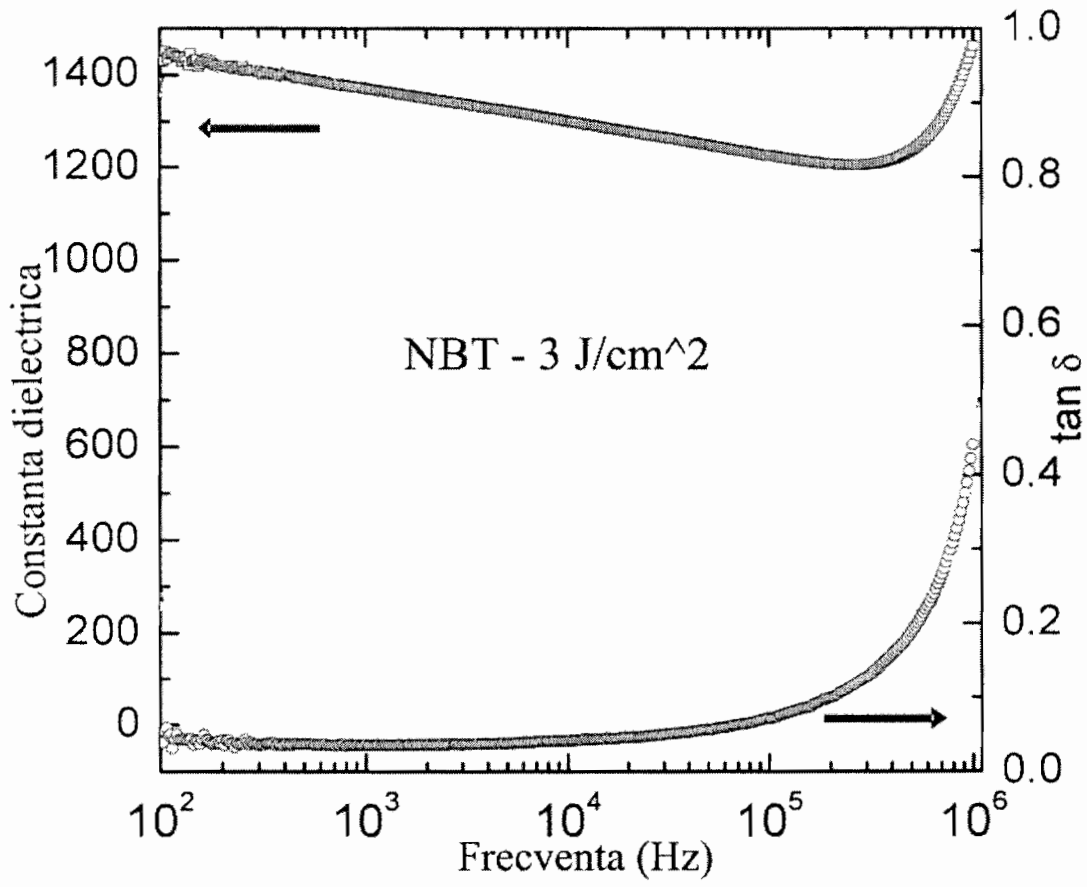


Figura 4. Masuratorile de spectroscopie dielectrica obtinute in intervalul de frecventa 100Hz-1 MHz pentru probele de NBT/Pt/Si.

Juny