

УДК 621.315.592

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ

П. А. ХОЛОВ, М. В. РУДЕНКО, Н. В. ГАПОНЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 7 апреля 2017*

**Аннотация.** Изложен золь-гель метод формирования пленок титаната бария. Пленки исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и эллипсометрии. Установлено, что однослойные пленки ксерогеля титаната бария являются рентгеноаморфными, тогда как многослойные пленки демонстрируют четкие пики брегговской дифракции, соответствующие фазе титаната бария после отжига при температуре 850 °С. Обсуждается возможность применения разработанного золя для тонкопленочных конденсаторных структур на основе титаната бария, а также многослойных интерференционных фильтров оптического диапазона.

*Ключевые слова:* титанат бария, золь-гель, перовскит.

**Abstract.** The sol-gel method of fabrication strontium titanate films is described. The films were characterized with scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and ellipsometry. It is shown, that one layer of barium titanate films are amorphous, whereas multilayer films reveal Bragg diffraction peaks corresponding to BaTiO<sub>3</sub> phase after annealing at 850 °C. The perspective of fabrication the proposed sol for the thin film capacitive structures as well as multilayer interference filters of optical range is discussed.

*Keywords:* sol-gel method, barium titanate, perovskite.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 106, No. 4, pp. 32–36**

**Sol-gel synthesis of barium titanate films and prospectives of their application**

**P.A. Kholov, M.V. Rudenko, N.V. Gaponenko**

### Введение

В течение последних двух десятилетий возрастает интерес к синтезу перовскитов для использования в электронной технике. Перовскиты являются широкозонными полупроводниками и характеризуются высоким значением диэлектрической проницаемости. Некоторые перовскиты являются сегнетоэлектриками, такие как титанат бария, титанат свинца, титанат бария-стронция. Титанат бария является также пьезоэлектриком. Перовскиты имеют ряд интересных физических свойств, благодаря которым они находят широкое практическое применение в конденсаторах, элементах энергонезависимой памяти, мемристорах и других перспективных структурах. Пленки титаната бария и других перовскитов формируют методами осаждения из газовой фазы, молекулярно-лучевой эпитаксией, импульсно-лазерным напылением, магнетронным напылением, золь-гель методом и др. [1–6]. Электрофизические параметры пленок титаната бария зависят от способов и режимов получения. Золь-гель технология обладает низкой себестоимостью и позволяет легко изменять состав твердотельной пленки ксерогеля за счет изменения прекурсоров, легирующих примесей и режимов термообработки. Представляет интерес проведение дальнейших исследований морфологических и структурных особенностей пленок титаната бария, сформированных золь-гель методом из зольей определенного состава.

## Методика эксперимента

Для формирования ксерогеля титаната бария были синтезированы золи титаната бария. Исходными компонентами зольей являлись ацетат бария  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  и тетроизопроксититана  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . В качестве растворителей использовали уксусную кислоту и ацетил ацетон. Ацетат бария и тетроизопроксититан  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  смешивали с уксусной кислотой до полного растворения. В качестве стабилизатора в золь добавляли ацетил ацетон. Золи наносили методом центрифугирования со скоростью 2700 об./мин на подложки монокристаллического кремния. После нанесения каждого слоя образцы подвергались термообработке при температуре 200 °С в течение 10 мин. Затем следовала окончательная термообработка в течение 30 мин при температуре 850 °С.

Морфологический анализ пленок проводился методом растровой электронной микроскопии на установке HITACHI S-4800. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker AXS (Германия), где в качестве зондирующего использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Измерения проводили на отраженном пучке методом пошагового сканирования с шагом 0,1 градуса по углу  $2\theta$  для фазового анализа. Показатель преломления и толщина пленки измерялись с помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ 3М-1 с длиной волны 632,8 нм.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) сформированных пленок ксерогелей титаната бария, полученных из зольей с концентрацией 44 мг/мл. После сушки при температуре 200 °С получены однородные однослойная и пятислойная пленки, толщина которых составляет соответственно 75 и 390 нм. Термообработка при температуре 850 °С приводит к полному разрушению органической составляющей и формированию зернистой структуры пленки. Толщина пленок уменьшилась и составляет 46 нм для однослойной пленки и 167 нм – для пятислойной.

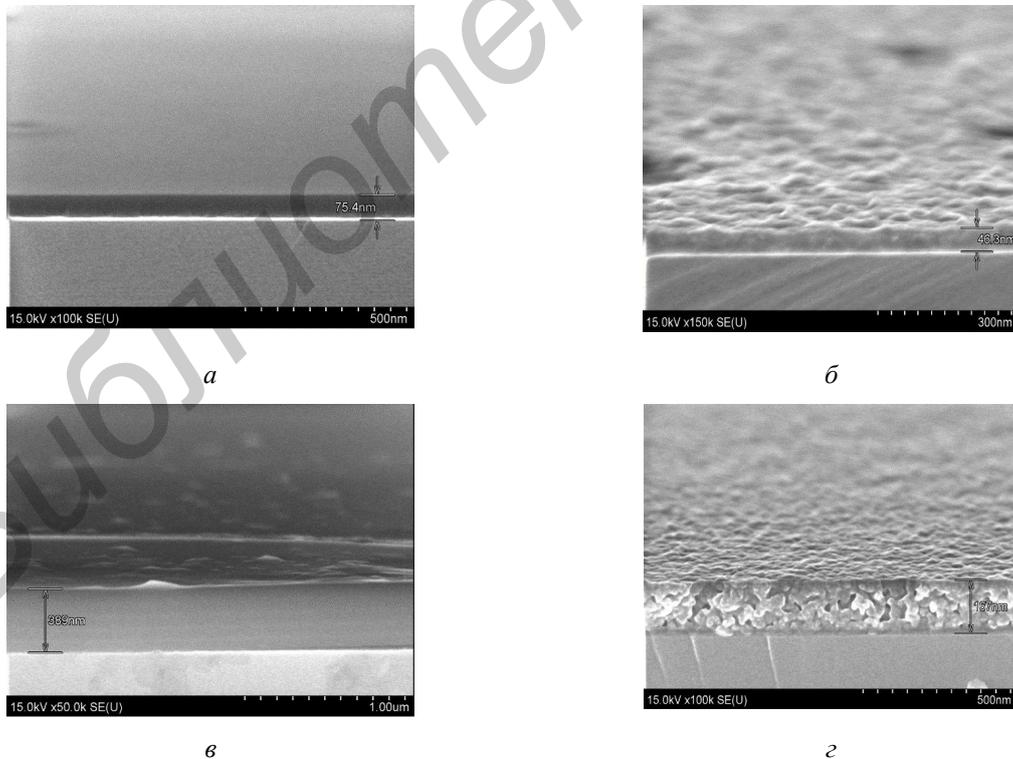


Рис. 1. РЭМ изображения пленок титаната бария на монокристаллическом кремнии, полученных из золя с концентрацией 44 мг/мл: *а* – однослойная пленка после сушки при температуре 200 °С; *б* – однослойная пленка после термообработки при температуре 850 °С; *в* – пятислойная пленка после сушки при температуре 200 °С; *г* – пятислойная пленка после термообработки при температуре 850 °С

На рис. 2 представлены дифрактограммы пленок ксерогелей титаната бария, сформированных при температуре 850 °С в течение 30 мин. Однослойная пленка не содержит пиков брегговской дифракции, характерных для титаната бария, что свидетельствует об отсутствии фазы BaTiO<sub>3</sub> (рис. 2, а). Для пятислойной пленки, напротив, на дифрактограмме присутствуют четкие пики, характерные для титаната бария (рис. 2, б). Полученная дифрактограмма подтверждает наличие фазы титаната бария (PDF 01-085-0368).

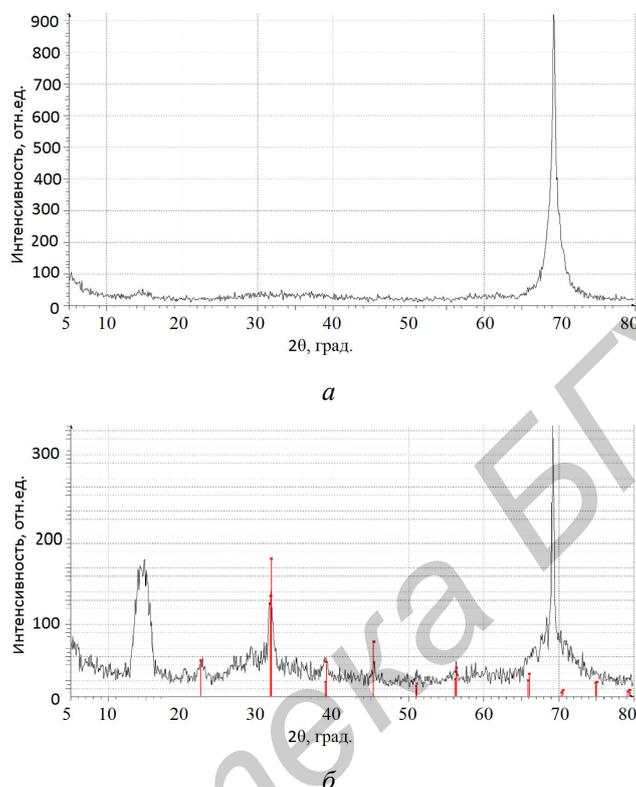


Рис. 2. Дифрактограмма пленок BaTiO<sub>3</sub> на кремнии после термообработки при температуре 850 °С: а – однослойная пленка; б – пятислойная пленка

Полученные данные рентгеновской дифракции подтверждают результаты растровой электронной микроскопии, указывающие на отсутствие зерна в однослойной пленке (рис. 1, б) и его образование для пятислойной пленки (рис. 1, з). Для семислойной пленки геля титаната бария толщиной 375 нм после термообработки при температуре 200 °С значение показателя преломления оказалось равным  $n = 1,59$ . Для семислойной пленки геля толщиной 370 нм, сформированной после термообработки при температуре 300 °С, значение показателя преломления оказалось равным  $n = 1,83$  (рис. 3). Полученные значения связаны с постепенным уплотнением пленки геля с повышением температуры.

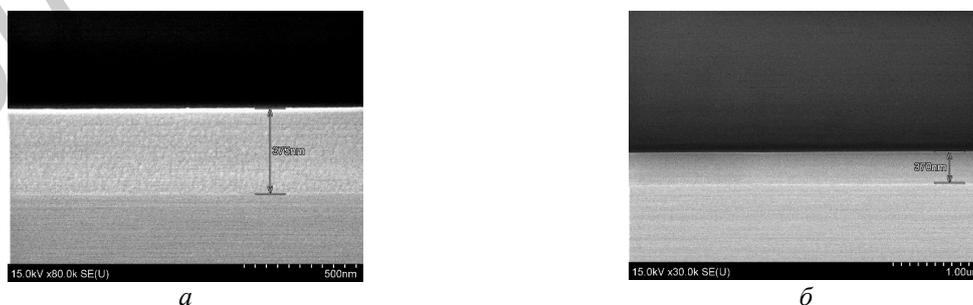


Рис. 3. РЭМ изображения пленок геля титаната бария на монокристаллическом кремнии, полученных из золя с концентрацией 44 мг/мл: а – семислойная пленка после термообработки при температуре 200 °С; б – семислойная пленка после термообработки при температуре 300 °С

В дальнейшем разработанная авторами лабораторная технология получения многослойных пленок титаната бария будет использоваться для формирования конденсаторных структур на кремнии с нижним электродом из платины и исследования их электрофизических свойств. Согласно проведенным ранее исследованиям с многослойными пленками титаната стронция, толщина пленок конденсатора более 200 нм предпочтительна для избежания пробоя при их формировании на платиновых электродах [6].

Наряду с применением, связанным с высокой диэлектрической проницаемостью и спонтанной поляризацией, разрабатываемая технология формирования пленок титаната бария золь-гель методом представляет также интерес для многослойных фильтров, перспективных для контроля спонтанного излучения примесей [7], а также контроля солнечного излучения [8]. На рис. 4 приведен спектр отражения двухслойной структуры титанат бария/титанат стронция на подложке кремния. Пленка титаната бария формировалась золь-гель методом, пленка титаната стронция – ВЧ магнетронным распылением. Полученный спектр имеет полосу отражения в ближнем ИК-диапазоне, что может быть использовано в окнах и оптических фильтрах, предотвращающих частично проникновение ИК-излучения [8].

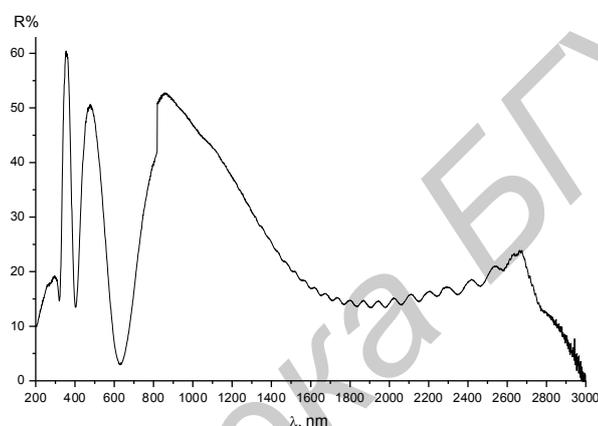


Рис. 4. Спектр отражения структуры титанат бария/титанат стронция, сформированной на монокристаллическом кремнии

### Заключение

Разработана лабораторная технология формирования пленок титаната бария золь-гель методом. Для полученного золь-геля толщина пятислойного покрытия составляет ~ 170 нм после термообработки при температуре 850 °С, и образование титаната бария подтверждается рентгенофазовым анализом. Предложенный состав золь-геля представляет интерес для разработки пленочных конденсаторных структур на основе титаната бария, а также многослойных интерференционных фильтров оптического диапазона на основе титаната бария и титаната стронция.

### Список литературы

1. Cernea M. Methods for preparation of BaTiO<sub>3</sub> thin films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. Vol. 6, №. 4. P. 1349–1356.
2. High dielectric constant of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by chemical process / E.J.H. Lee [et. al] // Journal of Mat. Science. 2000. Vol. 19. P. 1457–1459.
3. Sang-Shik Park, Jae-Ho Ha, Haydn N. Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Films for MLCCs by Direct Vapor Deposition // Integrated Ferroelectrics. 2007. Vol. 95. P. 251–259.
4. Preparation and characterization of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin multilayer films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by radio frequency magnetron sputtering / Hong-Hsin Huang [et. al] // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. № 351. P. 3809–3815.
5. Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>-based optical microcavities fabricated by chemical solution deposition / X.K. Hong [et. al] // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 251911.
6. Синтез пленок титаната стронция золь-гель методом и перспективы их применения в электронной технике / Сохраби Анараки Х. [и др.] // ФТП. 2014. Т. 48(12). С. 140–142.

7.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped microcavities fabricated by sol-gel process/ J. Bellessa [et. al] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2142–2144.
8. Manasa S., Subasri R. Effect of heat treatment on the optical properties of sol-gel-derived, fully dielectric solar control coatings on glass // J. Coat. Technol. Res. 2016. № 13 (4). P. 623–628.

### References

1. Cernea M. Methods for preparation of  $\text{BaTiO}_3$  thin films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2004. Vol. 6, № 4. P. 1349–1356.
2. High dielectric constant of  $\text{SrTiO}_3$  thin films prepared by chemical process / E.J.H. Lee [et. al] // Journal of Mat. Science. 2000. Vol. 19. P. 1457–1459.
3. Sang-Shik Park, Jae-Ho Ha, Haydn N. Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  Films for MLCCs by Direct Vapor Deposition // Integrated Ferroelectrics. 2007. Vol. 95. P. 251–259.
4. Preparation and characterization of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin multilayer films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by radio frequency magnetron sputtering / Hong-Hsin Huang [et. al] // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. № 351. P. 3809–3815.
5.  $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ -based optical microcavities fabricated by chemical solution deposition / X.K. Hong [et. al] // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 251911.
6. Sintez plenok titanata stroncija zol'-gel' metodom i perspektivy ih primeneniya v jelektronnoj tehnike / Sohrabi Anaraki H. [i dr.] // FTP. 2014. T. 48(12). S. 140–142. (in Russ.)
7.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped microcavities fabricated by sol-gel process/ J. Bellessa [et. al] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2142–2144.
8. Manasa S., Subasri R. Effect of heat treatment on the optical properties of sol-gel-derived, fully dielectric solar control coatings on glass // J. Coat. Technol. Res. 2016. № 13 (4). P. 623–628.

### Сведения об авторах

Холов П.А., аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Руденко М.В., научный сотрудник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гапоненко Н.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

### Information about the authors

Kholov P.A., PG student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Rudenko M.V., research associate of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Gaponenko N.V., D. Sci., professor, head of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Гапоненко Николай Васильевич

### Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university of  
informatics and radioelectronics  
tel. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Gaponenko Nikolai Vasilievich