

Исследование влияния лазерного отжига на структурные свойства тонких пленок BaSnTiO_3

О.Е. Зайцев, Е.Н. Сапего, М. Салхаб, И.В.Тихонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: в работе изучены тонкие пленки титаната-станната бария на подложках поликристаллического оксида алюминия, полученные ВЧ магнетронным распылением и отожженные импульсным иттербиевым лазером. Поиск режимов отжига был основан на математическом моделировании, реализованном в программном пакете COMSOL Multiphysics. Показана зависимость структурных свойств тонких пленок от параметров лазерного сканирования: плотности энергии, линий на миллиметр и количества итераций.

Ключевые слова: тонкие пленки, сегнетоэлектрики, лазерный отжиг, математическое моделирование

1. Введение

Сегнетоэлектрические тонкие пленки в параэлектрической фазе представляют значительный интерес для устройств сверхвысокочастотного диапазона ввиду возможности достижения в них уникального сочетания свойств: высокой нелинейности диэлектрической проницаемости, низких диэлектрических потерь, радиационной стойкости и крайне малого времени переключения, порядка 10^{-11} с [1–6]. Среди прочих пленки титаната-станната бария (BSnT), представляют особый интерес как функциональная среда для перестраиваемых микроволновых устройств ввиду высокой управляемости емкости (~ 6.8 раз) [6].

Выявлено, что степенью нелинейности диэлектрических свойства $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ можно управлять с помощью термического отжига [6]. Это приводит к увеличению управляемости, но и к снижению добротности на СВЧ за счет макроскопической деградации поверхности пленок. Зачастую в планарных устройствах микроволнового диапазона функциональная среда должна иметь строгую локацию и небольшие размеры. Использование технологии лазерного отжига позволяет точно формировать области с нелинейными свойствами в пленке BSnT. Это дает возможность поверх данного слоя наносить схмотехническую металлизацию с увеличением добротности конечного СВЧ-устройства.

Исследование посвящено лазерному отжигу тонких пленок BSnT с применением импульсного иттербиевого лазера, при этом анализ процесса базируется на результатах моделирования тепловых полей. На данный момент влияние лазерного отжига на тонкие пленки титаната – станната бария практически не изучено.

2. Моделирование и результаты экспериментов

Тонкие пленки изготавливались с использованием мишени $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ состава $x=0.2$, методом ВЧ-магнетронного распыления в атмосфере Ar/O_2 (75/25). При нанесении поддерживалось давление в 2 Па и температура подложки поликора в 1200 К. Отжиг проводился на воздухе с использованием лазерного маркера Microset с иттербиевым источником излучения. Параметры установки приведены в таблице 1.

Структура сегнетоэлектрической пленки исследовалась методом рентгеновской дифракции на дифрактометре типа ДРОН-6 с использованием монохроматического CuK_α – излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Параметры иттербиевого лазера

Мощность, Вт	Время импульса, нс	Диаметр пучка лазера, мкм	Скорость сканирования, мм/с	Длина волны, нм	Плотность линий, 1/мм	Частота следования импульсов, кГц
2-20	2-200	50	0-5000	1064	100-500	0-1000

Моделирование процесса отжига проводилось в пакете COMSOL Multiphysics с использованием модуля Heat Transfer with Radiative Beam in Absorbing Media. Математическая модель включала слой BSnT толщиной 1 мкм, нанесенный на подложку поликора толщиной 50 мкм. Скорость сканирования и частота следования импульсов зафиксированы на максимальных для используемой установки значениях. Поглощение лазерного излучения описывалось законом Бугера-Ламберта-Бера с коэффициентом поглощения $4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ [8]. Моделирование проводилось до момента выхода температуры поверхности на максимальный уровень.

На основании результатов расчётов исследовалась зависимость максимальной температуры пленки от длительности импульса и мощности лазерного излучения (рисунок 1). Предложены режимы отжига (таблица 2), описывающие широкий диапазон температур от 900 К до 1500 К, оптимального для первичной оценки влияния на структурные свойства пленки титаната-станната бария.

Таблица 2. Режимы отжига иттербиевым лазером

№	Мощность, Вт	Время импульса, нс	Плотность линий, 1/мм	Число проходов	Плотность энергии, мДж/см ²	Максимальная температура, К
1	20	200	100	1	203	1500
2	20	120	100	1	122	1200
3	15	200	100	1	152	1100
4	15	120	100	1	91	900

На рисунке 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа тонких пленок BSnT до и после лазерного отжига при ранее промоделированных режимах сканирования. При параметрах 15 Вт 200 нс наблюдается наибольший сдвиг в сторону референсных значений для мишени $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ состава $x=0.2$. Оптимальный диапазон плотности энергии лазерного излучения для данного материала заданной толщины, лежит в пределах 120-150 мДж/см².

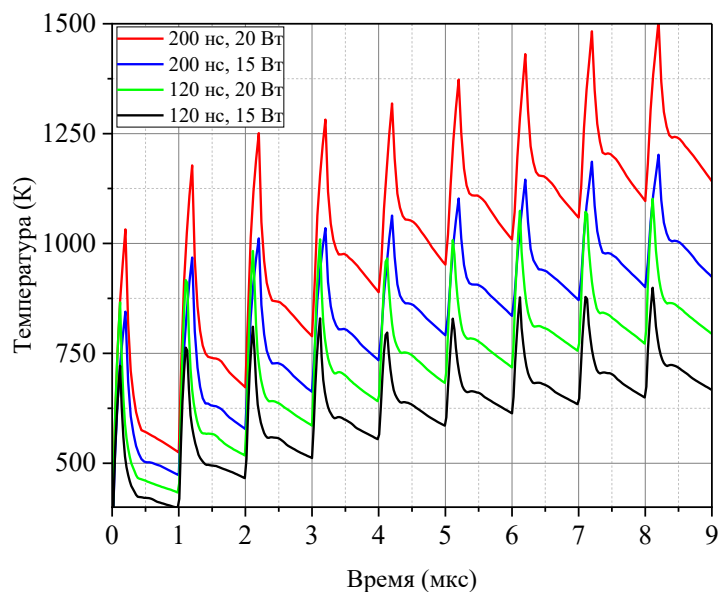


Рисунок 1. Результаты моделирования зависимости температуры от времени облучения

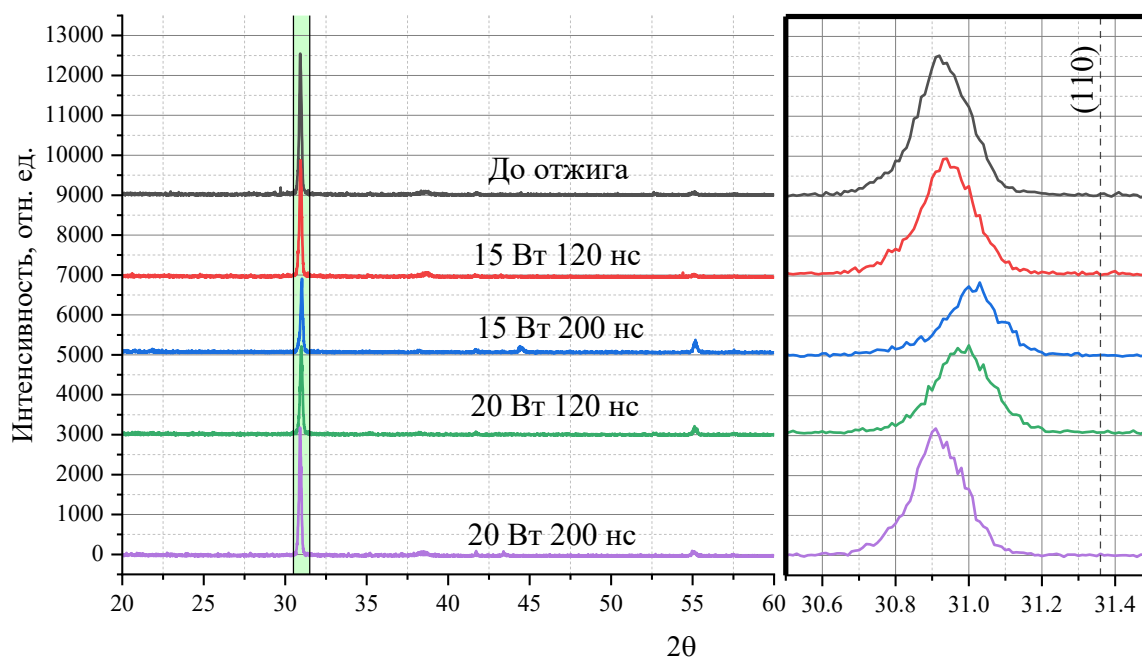


Рисунок 2. Дифрактограммы отожженных образцов BSnT на пленках поликристаллического алюминия, при вариации мощности и времени импульса

Согласно данным исследований [7] для других пленочных материалов, многократное сканирование поверхности образца влияет на их структурные свойства. Для подтверждения данного эффекта, был выбран режим с параметрами 15 Вт 200 нс. В эксперименте менялись плотность линий и число проходов лазера вдоль поверхности образца (таблица 3).

Таблица 3. Режимы отжига (варьирование числа проходов и плотности линий)

№	Мощность, Вт	Время импульса, нс	Плотность линий, 1/мм	Число проходов
5	15	200	100	10
6	15	200	100	100
7	15	200	300	1
8	15	200	500	1

Было показано (рисунок 3), что увеличение числа последовательных отжигов до 10 приводит к смещению текстуры (110) в сторону больших углов; после 100 циклов отжига данный пик деградирует и несущественно смещается относительно начального положения. Повышение плотности линий до 300 мм⁻¹ сопровождается ростом интенсивности пика, тогда как при 500 мм⁻¹ структурные характеристики ухудшаются по сравнению с не отожженными образцами.

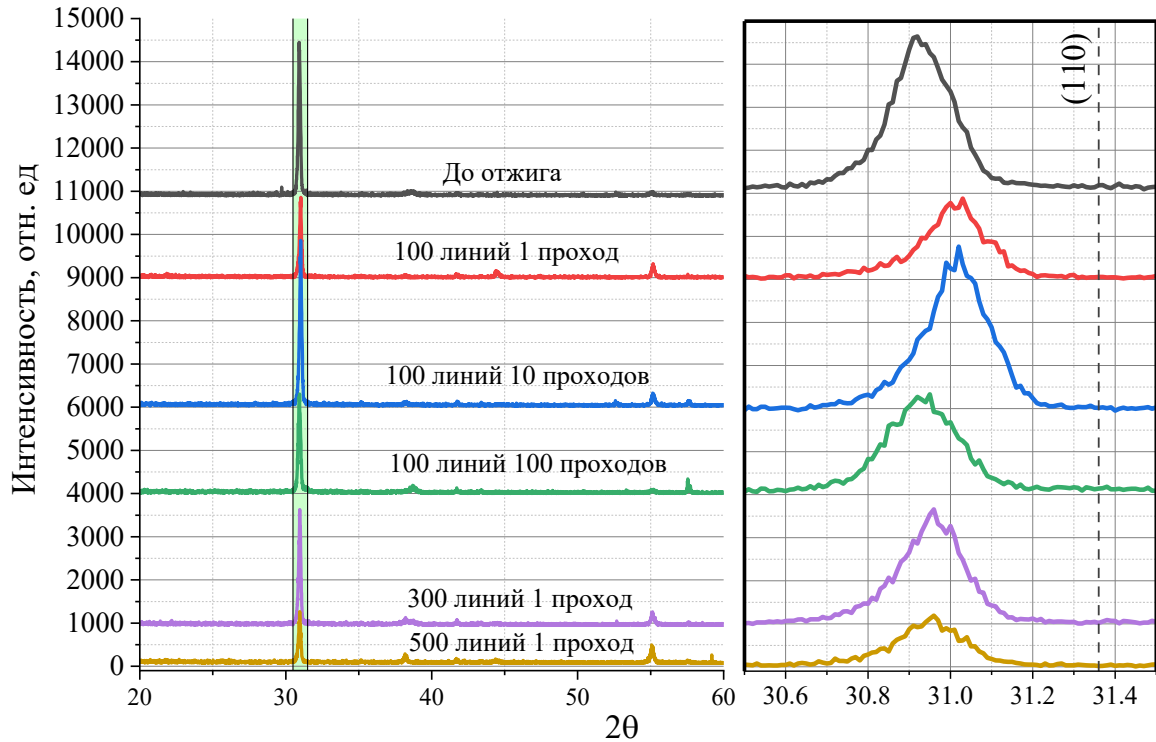


Рисунок 3. Дифрактограммы отожженных образцов BSnT на пленках поликристаллического алюминия, при вариации числа проходов и плотности линий

3. Заключение

Подтверждена возможность изменения структурных свойств пленок титаната – станната бария методом лазерного отжига. В диапазоне значений плотности энергии лазерного излучения от 120 до 150 мДж/см² наблюдается положительное влияние на структурные свойства BSnT. При плотности ниже 100 мДж/см² или выше 200 мДж/см² существенных положительных изменений не зафиксировано. Проведение до 10 последовательных сканирований приводят к увеличению доли Ti в сложном оксиде, тогда как дальнейшее увеличение числа циклов приводит к деградации структуры. При плотности линий 300 мм⁻¹ наблюдается рост кристалличности по сравнению с неотожжённым образцом, в то время как при 500 мм⁻¹ структурные характеристики ухудшаются. Для достижения более значительного изменения структуры пленок BSnT необходимы дополнительные исследования.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-01438-22-07 FSEE-2025-0010).

Список литературы

1. Vendik, O.G.; Zubko, S.P. *Ferroelectrics as Constituents of Tunable Metamaterials*. In *Theory and Phenomena of Metamaterials*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017; p. 33-1.
2. Crunteanu, A.; Muzzupara, V.; Ghalem, A.; Huitema, L.; Passerieux, D.; Borderon, C.; Gundel, H.W. *Characterization and Performance Analysis of BST-Based Ferroelectric Varactors in the Millimeter-Wave Domain*. *Crystals* 2021, 11, 277.
3. Aymen, S.; Mascot, M.; Jomni, F.; Carru, J.C. *High tunability in lead-free Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ thick films for microwave tunable applications*. *Ceram. Int.* 2019, 45, 23084–23088.
4. Pronin, I.P.; Kaptelov, E.Y.; Tarakanov, E.A.; Afanas'ev, V.P. *Effect of annealing on the self-poled state in thin ferroelectric films*. *Phys. Solid State* 2002, 44, 1736–1740.

5. Firsova, N.Y.; Mishina, E.D.; Sigov, A.S.; Senkevich, S.V.; Pronin, I.P.; Kholkin, A.; Yuzyuk, Y.I. Femtosecond infrared laser annealing of PZT films on a metal substrate. *Ferroelectrics* 2012, 433, 164–169.
6. Tumarkin A., Sapego E., Gagarin A, Senkevich S., Enhanced tunability of BaTi_xSn_{1-x}O₃ films on dielectric substrate // *Applied Sciences*. – 2021. – T. 11. – №. 16. – C. 7367.
7. Queraltó A. et al. Ultraviolet pulsed laser crystallization of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ films on LaNiO₃-coated silicon substrates // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 3. – C. 4039-4047.
8. Kraft V. et al. Influence of tin concentration on the electronic structure and ferroelectric behavior of barium titanate: Experimental and first-principles insights // *Journal of Applied Physics*. – 2025. – T. 138. – №. 9.