

Уваренкова Ю.А.^{1,2}, Потешкина А.А.^{2,3}, Иванова В.И.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации

²АО «НИИ «Феррит-Домен»

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

Мишени на основе сегнетоэлектрических твердых растворов титаната-цирконата бария и титаната-станната бария для напыления пленок СВЧ применения

Получены керамические мишени твердых растворов $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ и $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ при $x=0,2$ и $0,6$ для напыления тонких пленок. Исследованы технологические режимы синтеза образцов от их химического состава. Определены оптимальные температуры спекания с целью получения плотных мелкодисперсных изделий.

Ключевые слова: Мишени, электроника, сегнетоэлектрический, твердый раствор, плотность, мелкодисперсный, мокрое измельчение, микроструктура.

Основное свойство сегнетоэлектрических керамических материалов – большая величина диэлектрической проницаемости – ϵ , это достигается при её низкой температурной стабильности. Необходимым условием достижения высокой ϵ является положение точки Кюри керамики вблизи комнатной температуры. У чистого соединения $BaTiO_3$ точка Кюри более $100^\circ C$ и недостаточно высокая ϵ , а также низкая температурная стабильность ϵ . Для получения технических материалов используют синтез твердых растворов. При этом полезной концентрацией компонентов является та, что позволяет сместить точку Кюри в область комнатной температуры. Наиболее распространен материал на основе титаната бария. Вторым компонентом твердых растворов, как правило, могут быть соединения, добавки которых снижают температуру точки Кюри. Например, $BaZrO_3$ и $BaSnO_3$.

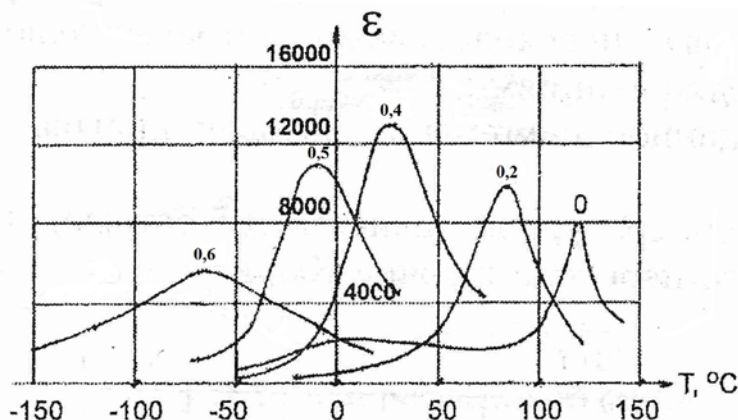


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для соединений $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. Цифры на кривых указывают значение x из формулы.

На рисунке 1 представлены зависимости, взятые из работы [1], диэлектрической проницаемости от температуры для соединений $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, где $x=0; 0,2; 0,5; 0,6$ – цифры на кривых. Видно, что с увеличением содержания циркония максимумы кривых (точки Кюри) смещаются в сторону более низких температур и при $x \geq 0,6$ уходят в область отрицательных температур.

Сегнетодиэлектрическим материалам также присуще сильная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности приложенного электрического поля (аномально высокая нелинейность диэлектрических свойств), это позволяет их использовать в сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике [2].

Среди синтезированных в настоящее время сегнетоэлектриков наиболее востребованы для использования в СВЧ диапазоне оксидные материалы типа перовскита. Способность образовывать многокомпонентные твердые растворы позволяют создавать материалы с различными электрофизическими свойствами. Наиболее изученными материалами для СВЧ применений являются твердые растворы титаната бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) [3]. Однако слабой стороной этих материалов остается сильная зависимость свойств от температуры (высокое значение коэффициента диэлектрической проницаемости). Твердые растворы титана-цирконата бария и титаната-станната бария $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) и $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BSnT) наименее изучены. В работе [4] синтезированы мишени для напыления пленок обоих составов при $x=0,5$ и исследованы тонкие пленки. Эти материалы можно рассматривать как перспективные материалы для СВЧ диапазона.

Задачей настоящей работы являлось синтезирование керамических дисков, более широкого спектра твердых растворов BZT и BSnT при значении $x=0,2; 0,6$; используемых в виде мишеней для получения тонких пленок с целью применения их в составе нелинейных элементов СВЧ диапазона.

Синтез материала проводился из смеси химически чистых окислов и углекислых солей $TiO_2, ZrO_2, SnO_2, BaCO_3$ с содержанием основного вещества не менее 99,9%. Оксиды олова и циркония предварительно измельчались в водной среде 20-24 ч. Исходные компоненты в необходимых количествах смешивались в шаровой мельнице, футерованной корундовой плиткой с мелющими телами из высокоплотного оксида алюминия в спиртовой среде в течение 20-24 ч. Средний размер частиц после смешения и помола не превышал 1 мкм, что позволяло снизить температуру синтеза и ускорить протекание твердофазных реакций.

По завершению смешивания смеси высушивались при $T \sim 100^\circ C$ в течение 5-8 часов, просеивались через капроновое сито 09. Синтез проводился в электропечах на воздухе при температуре $1200 \div 1250^\circ C$ в течение 4-6 часов.

Во время синтеза происходит ряд физико-химических превращений, сопровождающейся усадкой шихты: расположение солей с выделением углекислого газа и реакция в твердой фазе заданного состава. Синтезированная шихта проходила второй помол, аналогичный первому, сушку и просеивание.

Пресспорошок готовился с использованием в качестве связки 1,5% водного раствора метилцеллюлозы при 15-20% от веса шихты и последовательной протиркой через набор капроновых сит 0,9; 0,63; 0,45.

Мишени в виде дисков диаметром 90 мм и высотой 7-8 мм изготавливались одноосным прессованием при удельном давлении $1/cm^2$. Спекание тщательно высушенных дисков проводилось в электропечах камерного типа при температурах $1300 \div 1420^\circ C$ в атмосфере кислорода в течение 4-8 часов. Выбор окончательной температуры обжига основывается на требованиях высокой плотности изделия $\rho > 0,95\rho_{рент}$ и равномерной зеренной структуры. Окислительный режим обжига вызван необходимостью образования в составе Ti^{4+} . Появление Ti^{3+} ведет к повышению диэлектрических потерь и образованию темных участков в образцах.

На спеченных изделиях определялся коэффициент усадки – K_{yc} после чего диски проходили шлифовку по высоте до $h=4-5$ мм и диаметру – 75 мм. На готовых образцах определяли плотность гидростатическим взвешиванием. Электронномикроскопические исследования микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN/VEGA в режиме вторичных электронов.

На рисунке 2 представлены зависимости коэффициента усадки – K_{yc} и плотности – ρ от температуры спекания для образцов системы $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ при $x=0,2; 0,6$. С ростом температуры спекания K_{yc} и ρ – увеличиваются. Состав с большим содержанием циркония ($Zr_{0,6}$) имеет большую плотность, чем состав с $Zr_{0,2}$, что связано с более высоким теоретическим значением плотности (рис 3.) [5].

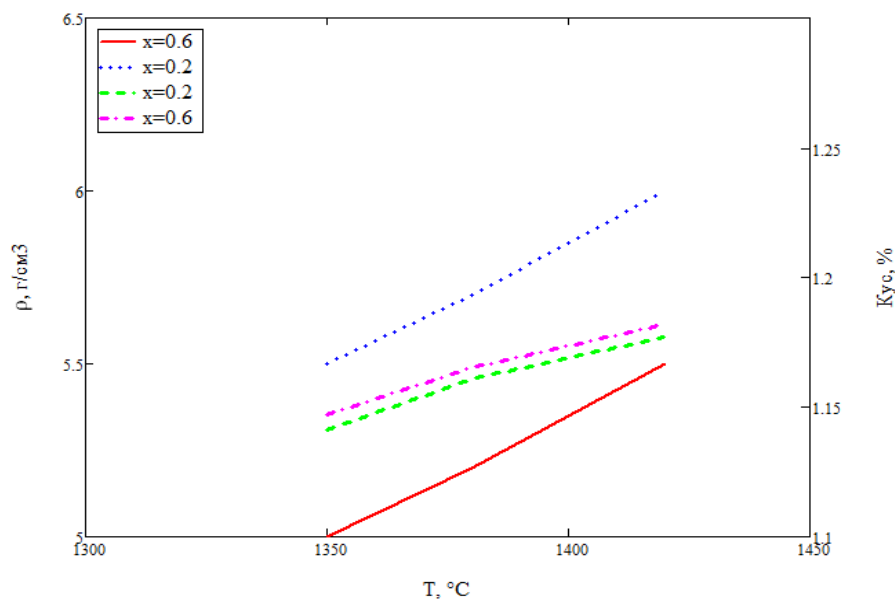


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента усадки и плотности от температуры спекания для соединений $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ при $x=0,2; 0,6$.

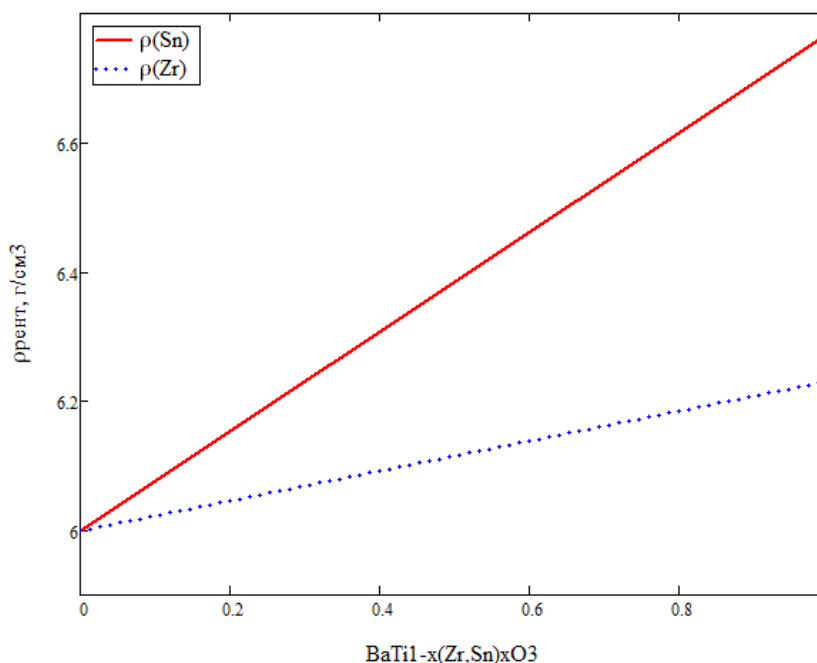


Рис. 3. Зависимость рентгеновской плотности усадки от величины x в соединениях $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ и $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$.

На рисунке 4 приведены зависимости коэффициентов усадки плотности от температуры спекания образцов системы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ также при $x=0,2$ и $0,6$. Составы с большим содержанием олова ($x=0,6$) имеют большую усадку и плотность при одинаковой температуре спекания по сравнению с образцами с меньшим содержанием олова ($x=0,2$). Оптимальное значение плотности $\rho \sim 0,95\rho_{\text{теор}}$ с большим содержанием олова получено при меньших температурах примерно на 50°C .

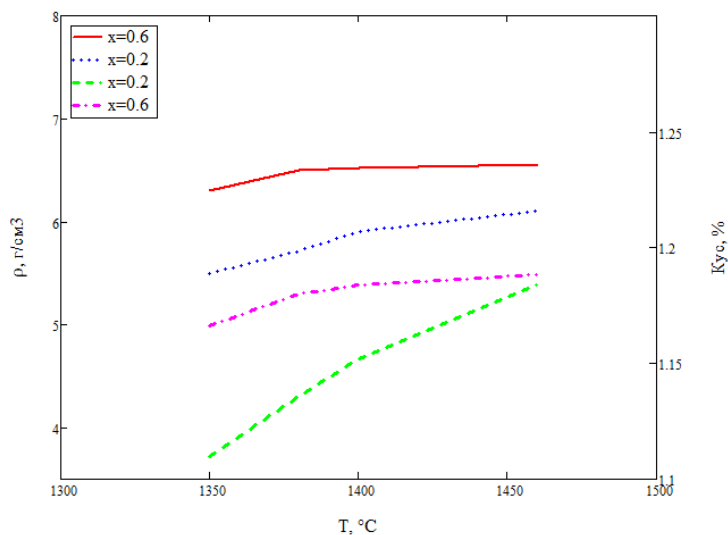


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента усадки и плотности от температуры спекания для соединений $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ при $x=0,2; 0,6$.

На рисунке 5а показана микроструктура мишени состава $\text{BaTi}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$, спеченной при температуре $T_{\text{сп}}=1420^\circ\text{C}$. На рисунке видно, что образец имеет довольно мелкую и равномерную зерненую структуру и средний размер зерна не превышает примерно $5\ \mu\text{м}$. На рисунке 5б показана микроструктура мишени состава $\text{BaTi}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_3$, спеченной при температуре $T_{\text{сп}}=1380^\circ\text{C}$. Образец несмотря на более низкую температуру спекания состоит из более крупных зерен. Отдельные зерна достигают $\alpha \sim 15\ \mu\text{м}$.

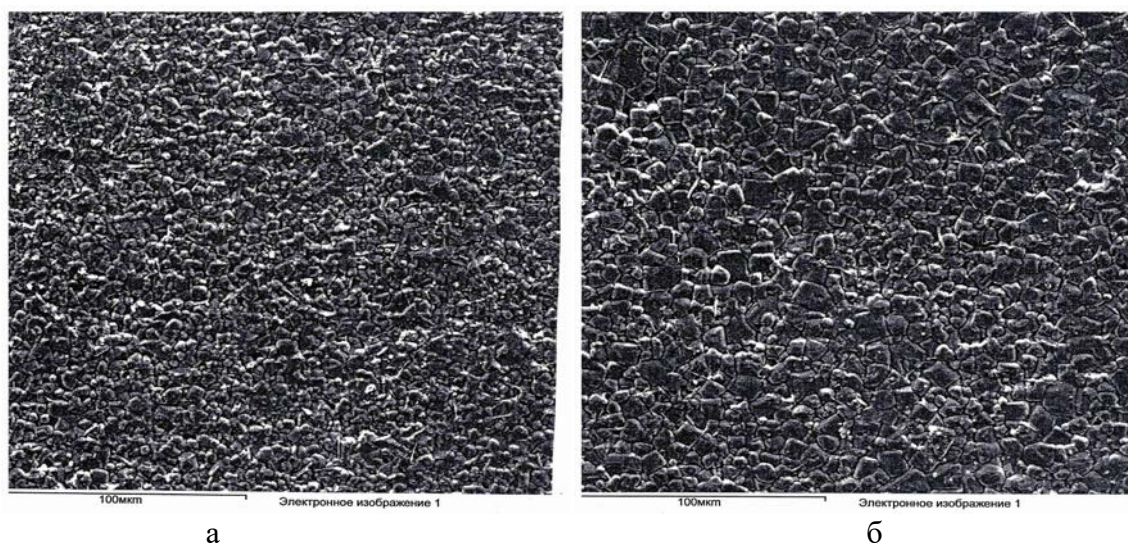


Рис. 5. а) Микроструктура мишени состава $\text{BaTi}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$, $T_{\text{спек}}=1420^\circ\text{C}$;
 б) Микроструктура мишени состава $\text{BaTi}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_3$, $T_{\text{спек}}=1380^\circ\text{C}$.

В данной работе были получены следующие результаты:

- Показана возможность получения высокоплотных образцов в виде мишеней $\varnothing 75$ и толщиной 4-5 мм состава $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ при значении $x=0,2$ и $0,6$ для магнетронного напыления тонких пленок;
- Выбраны технологические режимы синтеза образцов с равномерной мелкозеренной структурой;
- Проанализированы зависимости плотности и коэффициента усадки от состава и температуры спекания мишеней.

Библиографический список

1. Ротенберг Б. А. Керамические конденсаторные диэлектрики. Издательство ОАО НИИ «Гирikonд», СПб, 2000. С. 92-94.
2. Вендик О. Г. Сегнетодиэлектрики находят свою «нишу» среди управляющих устройств СВЧ. Физика твердого тела, 2009, том 51, вып. 7. С. 156-160.
3. Martin Н.-J. Die Ferroelectrica heipzig. Akademie Verlag. 1961. P. 551.
4. Тумаркин А. В. И др. Структура и свойства тонких пленок. Сборник статей т. 2. Всероссийская конференция СПбГЭТУ.2016. С. 134-139.
5. Международная рентгеноструктурная картотека порошковых файлов. Приложение к дифрактометру (рентгеноструктурный анализ).