

**Уваренкова Ю.А.<sup>1,2</sup>, Потешкина А.А.<sup>2,3</sup>, Иванова В.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации

<sup>2</sup>АО «НИИ «Феррит-Домен»

<sup>3</sup>Санкт-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 –  $\epsilon$ , это достигается при её низкой температурной стабильности. Необходимым условием достижения высокой  $\epsilon$  является положение точки Кюри керамики вблизи комнатной температуры. У чистого соединения  $BaTiO_3$  точка Кюри более  $100^\circ C$  и недостаточно высокая  $\epsilon$ , а также низкая температурная стабильность  $\epsilon$ . 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  $BaSnO_3$ .

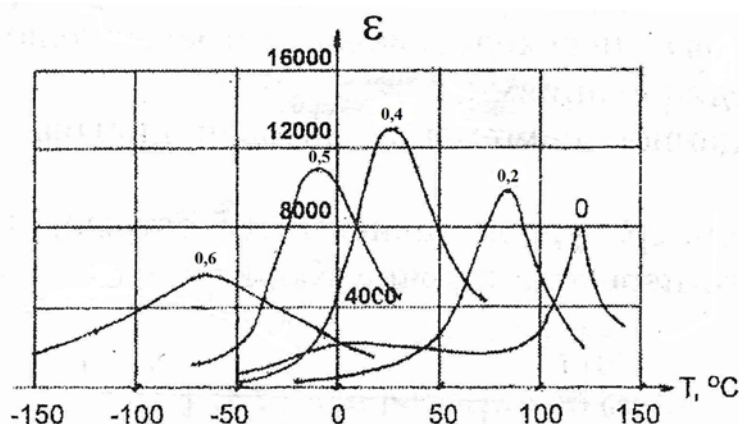


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для соединений  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ . Цифры на кривых указывают значение  $x$  из формулы.

На рисунке 1 представлены зависимости, взятые из работы [1], диэлектрической проницаемости от температуры для соединений  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , 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  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (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  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (BZT) и  $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (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  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  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  $T \sim 100^\circ\text{C}$  в течение 5-8 часов, просеивались через капроновое сито 09. Синтез проводился в электропечах на воздухе при температуре  $1200 \div 1250^\circ\text{C}$  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  $1/\text{см}^2$ . Спекание тщательно высушенных дисков проводилось в электропечах камерного типа при температурах  $1300 \div 1420^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода в течение 4-8 часов. Выбор окончательной температуры обжига основывается на требованиях высокой плотности изделия  $\rho > 0,95\rho_{\text{рент}}$  и равномерной зеренной структуры. Окислительный режим обжига вызван необходимостью образования в составе  $\text{Ti}^{4+}$ . Появление  $\text{Ti}^{3+}$  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 –  $\rho$  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  $\rho$  – 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].

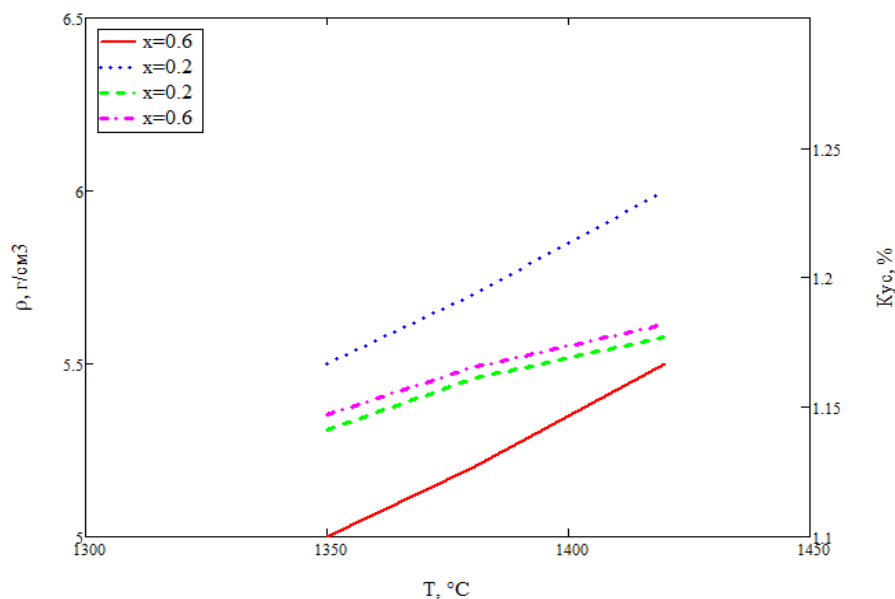


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента усадки и плотности от температуры спекания для соединений  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  при  $x=0,2; 0,6$ .

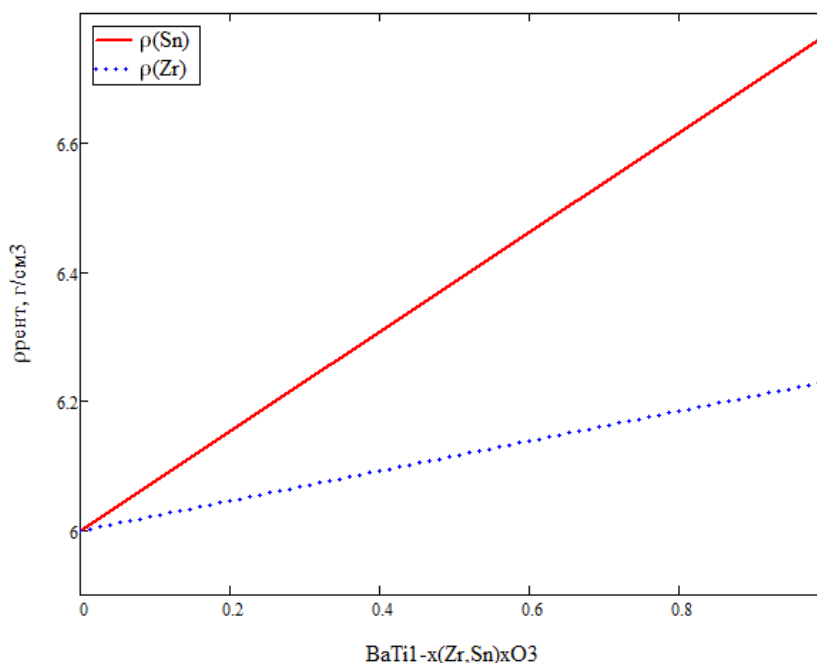


Рис. 3. Зависимость рентгеновской плотности усадки от величины  $x$  в соединениях  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  и  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ .

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  $50^\circ\text{C}$ .

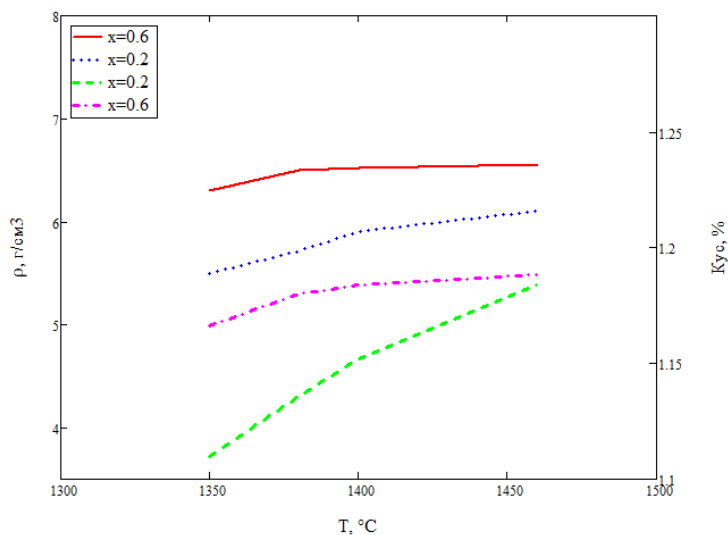


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента усадки и плотности от температуры спекания для соединений  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  при  $x=0,2; 0,6$ .

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 зеренную 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  $\alpha \sim 15 \mu\text{м}$ .

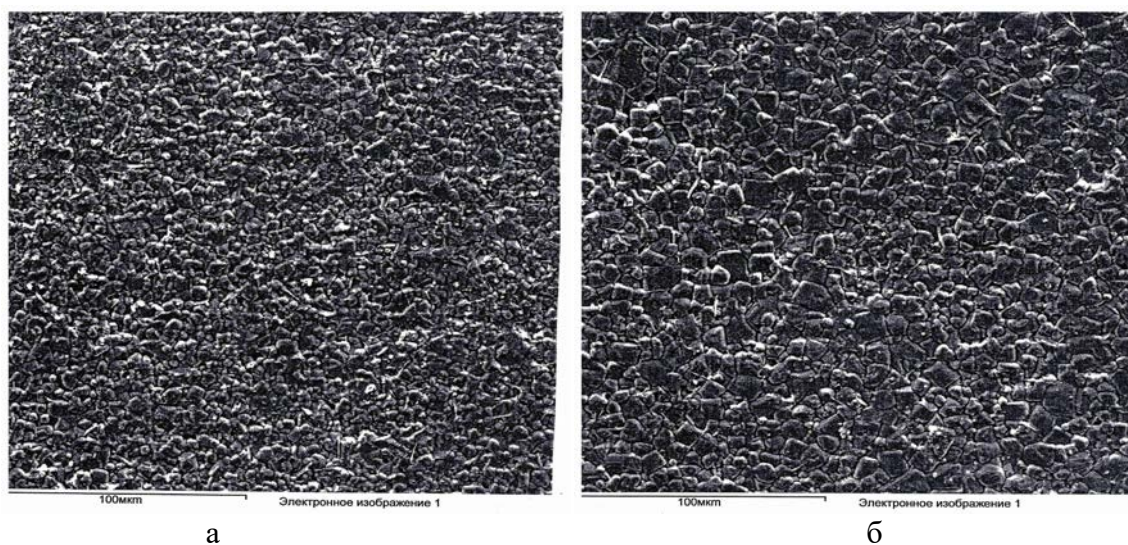


Рис. 5. а) Микроструктура мишени состава  $\text{BaTi}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_3$ ,  $T_{\text{спек}}=1420^\circ\text{C}$ ;  
 б) Микроструктура мишени состава  $\text{BaTi}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_3$ ,  $T_{\text{спек}}=1380^\circ\text{C}$ .

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 мелкозерненной 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 «Гириконд», 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).