



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

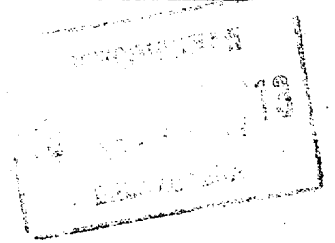
(19) SU (11) 895020 A

(51) 4 C 04 B 35/46

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 2837702/29-33

(22) 29.10.79

(46) 15.04.87. Бюл. № 14

(71) Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени М.В.Ломоносова и Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я.Карпова

(72) М.И.Яновская, Н.Я.Турова, Е.П.Туревская, А.В.Новоселова и Ю.Н.Веневцев

(53) 666.655(088.8)

(56) Томашпольский Ю.Я., Платонов Г.Я "Сегнетоэлектрические пленки сложных окислов металлов. "Металлургия", 1978.

Патент США № 3.002.861, кл. С 117-169, 1961.

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ путем нанесения на подложку пленкообразующего раствора алкоголятов бария и титана с последующим высушиванием, отличающийся тем, что, с целью придания пленкам титаната бария сегнетоэлектрических свойств и улучшения их качества, раствор алкоголятов готовят с отношением барий : титан, равным 1:(1,1-1,5), а пленки после высушивания подвергают отжигу при 800-1000 °С.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор наносят на подложку методом центрифугирования одно- или многократно.

(19) SU (11) 895020 A

Изобретение относится к улучшенному способу получения толстых и тонких сегнетоэлектрических пленок, в частности к получению пленок титаната бария и может быть использовано в технологии электронных материалов.

Известен способ получения сегнетоэлектрических пленок титаната бария методом вакуумной конденсации из керамики того же состава. Керамику получают путем твердофазной высокотемпературной реакции карбонатов или оксалатов бария и титана. Вследствие того, что высокой гомогенности при этом не удается достигнуть, в продукте присутствуют примеси исходных веществ. В результате нагрева до температур выше 2000°C происходит испарение керамики, сопровождающееся диссоциацией на окислы, а затем конденсация на подложку с образованием пленки.

Недостатки способа заключаются в необходимости предварительного получения сегнетокерамики, а также в нарушениях стехиометрии (отношения $\text{Ba}:\text{Ti}$) и структурного упорядочения, происходящих при изменении агрегатного состояния. Указанные параметры наиболее важны с точки зрения возможности проявления сегнетоэффекта. Для применения способа необходима сложная и дорогостоящая аппаратура.

Техническим решением наиболее близким к данному является способ получения пленок титаната бария из растворов алкоголятов соответствующих металлов при гидролитическом разложении их на воздухе и последующей обработке, в этом способе подложку погружают в спиртовой раствор, содержащий алкогольаты титана и бария (в суммарной концентрации ~ 4 мас. % и соотношении $\text{Ba}:\text{Ti}$ 1:1), а затем высушивают при 120°C . Полученные таким способом пленки титаната бария обладают хорошей адгезией к поверхности и высокой диэлектрической проницаемостью. Состав их точно соответствовал заданному в растворе.

Однако пленки, полученные указанным способом, не обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Кроме того, методы погружения, намазывания или разбрызгивания не обеспечивают равномерную толщину покрытия, позволяющую проводить многократные нанесения.

Согласно рентгенографическим исследованиям пленки, полученные ниже 700°C , представляют собой аморфные образования, состоящие, по видимому, из окислов бария и титана. Выше этой температуры начинается кристаллизация BaTiO_3 . При точном соблюдении стехиометрии помимо BaTiO_3 возможна кристаллизация ортотитаната Ba_2TiO_4 , присутствие которого резко ухудшает сегнетоэлектрические свойства. Поэтому целесообразно работать в области, более богатой TiO_2 . При этом помимо BaTiO_3 образуются полтитанаты - BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 и BaTi_4O_9 , кристаллизующиеся лишь выше 1000°C . При более низких температурах они присутствуют в качестве аморфной межзеренной прослойки в кристаллической структуре BaTiO_3 , не ухудшая его диэлектрических свойств.

Целью изобретения является придание сегнетоэлектрических свойств пленкам титаната бария и улучшение их качества.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе получения пленок титаната бария путем нанесения на подложку пленкообразующего раствора алкогольатов бария и титана с последующим высушиванием, раствор алкогольатов готовят с отношением барий: титан, равным 1:(1,1-1,5), причем раствор наносят на подложку методом центрифугирования - одно- или многократно, а пленки после высушивания подвергают отжигу при $800-1000^{\circ}\text{C}$.

Пример 1. К раствору 1,2 г металлического Ba в 100 мл абсолютного этилового спирта добавляют 2,4 г $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (отношение $\text{Ba}:\text{Ti} = 1:1,2$) и оставляют на несколько часов (растворы готовят и хранят в атмосфере сухого аргона). Подложку из платины (20x20 мм) после резки вальцуют, полируют и отжигают при 1100°C непосредственно перед нанесением раствора. Раствор наносят пипеткой на подложку, вращающуюся на центрифуге со скоростью 3-4 тыс. об/мин. После отжига при 1000°C в течение 1-1,5 ч получают прозрачную кристаллическую пленку толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$. По данным рентгено-зондового метода, отношение $\text{Ba}:\text{Ti} = 1:1,2$. Диэлектрическая константа 50-80. На дифрактограмме пленки присутствуют только линии BaTiO_3 . Величина зерен, по данным электронной микроскопии, десятки

доли микрона, что является достаточным для проявления сегнетоэффекта. Результаты изменения с температурой диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствуют о сегнетоэлектрическом фазовом переходе при 118°C .

Пример 2. Опыт проводят в условиях примера 1, осуществляют 8-10 нанесений раствора, помещая подложку после каждого нанесения в печь с температурой 400°C на 10 мин, а после заключительного нанесения — с температурой $900-1000^{\circ}\text{C}$. Толщина пленки $0,9-1,1$ мкм, электрические параметры и фазовый состав те же, что в примере 1.

Пример 3. Опыт проводят в условиях примера 1, используя $1,2$ г Ва, 100 мл этилового спирта и $3,8$ г $\text{Ti}(\text{OPr-изо})_4$. Электрические параметры и толщина пленки не отличаются от примера 1, Ва:Тi = $1:1,5$. Фазовый состав: помимо BaTiO_3 (кубическая фаза) присутствуют линии меньшей интенсивности, относящиеся к ромбическим фазам полтитанатов.

Пример 4. Опыт проводят в условиях примера 1, используя раствор содержащий $2,1$ г Ва и $5,6$ г $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ в 100 мл метилового спирта. После однократного нанесения на кварцевую или

платиновую подложку и отжига при 800°C образуется пленка толщиной $\sim 2500 \text{ \AA}$, электрическими параметрами и фазовым составом как в примере 1, Ва:Тi = $1:1,5$.

Пример 5. Опыт проводят в условиях примера 1, используют $0,24$ г Ва, 100 мл спирта, $0,44$ г $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ и подложку из платины или плавяного кварца (10×10 мм), отполированную по 14 классу. После отжига при $120-200^{\circ}\text{C}$ образуется прозрачная аморфная пленка толщиной $\sim 150 \text{ \AA}$ (определено на эллипсометре ЛЭМ-2). В результате 8-10 нанесений получена пленка толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$, показателем преломления $2,04$ (для монокристалла BaTiO_3 , $n = 2,4$). Отношение Ва:Тi = $1:1,2$, напряжение пробоя $\sim 10^5$ В/см. Сегнетоэлектрические свойства отсутствуют.

Пример 6. Опыт проводят в условиях примера 1, используют $1,2$ г Ва, 100 мл спирта и 2 г $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Ва:Тi = $1:1$). После отжига при 1000°C образуется пленка с отношением Ва:Тi = $1:1,02$, содержащая наряду с BaTiO_3 значительные количества Ba_2TiO_4 . Максимум на кривой диэлектрической проницаемости отсутствует.

Результаты получения пленок, описанные в примерах 1-6, могут быть сведены в таблицу.

Получение пленок титаната бария из растворов алколюлятов

Пример	Ва:Тi	Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	Толщина, \AA	$\frac{\epsilon_{\text{макс}}}{\epsilon_{20^{\circ}}}$	$\frac{\text{tg } \delta_{\text{макс}}}{\text{tg } \delta}$	Фазовый состав
1	$1:1,2$	1000	1000	~ 5	$\sim 1,5$	BaTiO_3
2	$1:1,2$	1000	10000	> 10	~ 2	
3	$1:1,5$	1000	1000	~ 5	$\sim 1,5$	$+\text{BaO} \cdot n\text{TiO}_2$
4	$1:1,5$	800	2500	> 1	~ 1	BaTiO_3
5	$1:1,1$	120-200	1000	1	1	аморфный
6	$1:1,0$	1000	1000	1	1	$\text{BaTiO}_3 + \text{Ba}_2\text{TiO}_4$

* Соответствующее значение для пленок титаната бария, полученных способом вакуумной конденсации не превышает 2(1).

ВНИИПИ Заказ 1328/2 Тираж 588 Подписное

Произв.-полигр. пр-тие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4