

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники»

УДК 621.315.612

КИМ ТХЭК ВОН

**СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СВОЙСТВА ТИТАНАТА
БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ НЕОХЛАЖДАЕМЫХ
ИК-ПРИЕМНИКОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Минск 2010

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель

Гапоненко Николай Васильевич,

доктор физико-математических наук, профессор кафедры микро- и наноэлектроники, заведующий НИЛ «Нанофотоника» НИЧ учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

Боднарь Иван Васильевич,

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Шевчонок Александр Аркадьевич,

кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории технической керамики ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси»

Оппонирующая организация: ОАО «Интеграл»

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасный диапазон очень привлекателен для разработки извещателей пламени, различных типов анализаторов, систем охранной сигнализации и тепловизионных приборов. Тепловизионные приборы используют длины волн, лежащие в окнах прозрачности атмосферы в диапазоне 8–14 мкм. Принцип действия тепловизионных приборов основан на преобразовании естественного теплового излучения от объектов и местности в видимое изображение. Тепловизионные приборы имеют целый ряд достоинств: обеспечение больших дальностей видения независимо от уровня естественной освещенности, что позволяет им работать круглосуточно, возможность работы в условиях интенсивных световых помех и до определенной степени – при пониженной прозрачности атмосферы.

Тепловизионные приборы с 60-х годов XX в. развивались по двум основным направлениям: с использованием дискретных приемников излучения совместно с механическими системами сканирования изображения и приборов без механического сканирования. При этом выделяют четыре поколения. В отличие от первых трех новое поколение тепловизионных приборов основано на применении «смотрящих» фокально-плоскостных двумерных многоэлементных матриц ИК-приемников без использования оптико-механических систем развертки изображения.

Современные фокально-плоскостные матрицы ИК-приемников могут быть выполнены на основе различных материалов – соединений кадмий-ртуть-теллур HgCdTe, многослойных структур с квантовыми ямами на базе GaAs/Al_xGa_{1-x}As, аморфного кремния α-Si, оксида ванадия VO_x и пироэлектриков. Быстродействие и чувствительность приемников на основе HgCdTe и GaAs/Al_xGa_{1-x}As являются достаточно высокими, но такие приемники требуют криогенного охлаждения до низких температур порядка 77–80 К для устранения влияния тепловых шумов. Мощность приемника теплового типа на основе аморфного кремния, оксида ванадия и пироэлектриков несколько ниже, чем квантового, однако первый имеет такие преимущества, как меньший объем, низкая себестоимость и малый вес, так как для его эксплуатации не требуется криогенных приборов охлаждения.

В настоящее время возрастает потребность в неохлаждаемых тепловизионных приборах на основе пироэлектрических материалов для применения в автомобильных системах и охранных технологиях. Ввиду дифференциального характера сигнала пироэлектрических приемников повышается чувствительность к ИК-излучению объекта на уровне фона. Титанат бария–стронция–кальция (ТБСК) является одним из перспективных материалов для создания неохлаждаемых фокально-плоскостных матриц

ИК-приемников. Существенный практический интерес представляет проведение исследований по созданию новых пироэлектрических материалов на основе ТБСК для создания неохлаждаемых ИК-приемников. Однако метод получения керамики ТБСК и ее свойства остаются пока еще недостаточно изученными, что ограничивает области ее применения. Решение данной проблемы позволит создавать новые материалы с хорошо управляемыми свойствами. Материалы, имеющие фазовый переход, в частности ТБСК, представляют интерес в области нанофотоники как компоненты перестраиваемых фотонных кристаллов, т. е. фотонных кристаллов с перестраиваемой фотонной запрещенной зоной. Изменение температуры фотонных кристаллов вблизи точки Кюри может изменить спектр пропускания фотонного кристалла и интенсивность фотолюминесценции внедренных в него оптических центров, что может, с точки зрения автора, найти применение и для пироэлектриков ИК-излучения.

В диссертационной работе изложены основные результаты исследований синтеза, электрических и оптических свойств ТБСК, сформированного золь-гель методом.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках заданий Государственных комплексных программ научных исследований «Химические реагенты и материалы», НИР – «Синтез и исследование оптических свойств многофункциональных пленочных структур на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного наноразмерными частицами неорганических люминофоров» (2006-2010 гг., № ГР 20063727) и «Электроника», НИР – «Разработать физико-технологические принципы формирования наноэлектронных и нанофотонных приборов» (2006-2010 гг., № ГР 20061468).

Цель и задачи исследования

Целью данной работы явилось установление физико-химических закономерностей золь-гель синтеза порошков и пленок ТБСК, определение влияния примесей иттрия и тербия на свойства керамики и пленочных структур для их использования в технологии изготовления элементов неохлаждаемых пироэлектрических приемников для визуализации теплового излучения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Провести анализ известных методов формирования ТБСК, его физико-химические свойства и области применения в твердотельной электронике и оптике.

2. Установить физико-химические закономерности золь-гель синтеза порошков и пленок ТБСК, исследовать влияние солей бария, стронция, кальция и иттрия, а также титаналлоксидов на свойства ксерогелей и керамики ТБСК.

3. Исследовать зависимость диэлектрической постоянной, тангенса угла потерь и пироэлектрического коэффициента керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем, от температуры и напряженности электрического поля.

4. Исследовать морфологию и люминесценцию структуры пористый анодный оксид алюминия/ксерогель ТБСК, легированной трехвалентными ионами тербия, для возможного применения в ИК-приемниках нового поколения, основанных на зависимости их люминесцентных свойств от параметров фотонных кристаллов.

В качестве объекта исследования выбраны нелегированные и легированные иттрием и марганцем пленки, порошки и керамики ТБСК, легированные тербием пленки ксерогеля ТБСК в пористом анодном оксиде алюминия на кремниевой подложке и в мемbrane.

Предмет исследования – физико-химические свойства оксидных пленок и керамики, полученных золь-гель методом, и закономерности изменения этих свойств в зависимости от условий синтеза.

Положения, выносимые на защиту

1. Золь-гель метод позволяет формировать пленки и порошки титаната бария–стронция–кальция с фазой перовскита уже при температуре 750 °C, если использовать аллоксиды титана – тетраэтоксититан $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, тетраизопроксититан $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$, тетрабутоксититан $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ и уксуснокислые соли $Ba(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $Sr(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и $Ca(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а использование в составе золя нитрата или хлорида бария и стронция приводит к образованию в золе осадков, препятствующих формированию как однородного геля, так и однородной пленки ксерогеля.

2. Порошки, сформированные из золя на основе $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$ и $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$, по данным рентгенофазового анализа характеризуются лучшей гомогенностью по сравнению с порошком, полученным из золя на основе $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, в составе которого, кроме фазы перовскита, присутствует оксид титана в виде фазы анатаза. По данным растровой электронной микроскопии и адсорбционных измерений удельной поверхности размер частиц в порошке, сформированном из золя на основе $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$, наименьший и составляет 63 нм, тогда как при использовании двух других золей средний размер частиц больше и составляет 83 и 71 нм для золей из $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ соответственно.

3. Добавление уксуснокислого иттрия с концентрацией 0,5 моль% в состав золя приводится тому, что в керамике титаната бария–стронция–кальция средний размер зерен снижается с 30 до 3 мкм, при этом при напряженности

электрического поля 4 кВ/см и температуре Кюри 23 °С значение пироэлектрического коэффициента достигает $5,85 \cdot 10^{-3}$ Кл·м⁻²·К⁻¹, а значение коэффициента качества $F_D = 1,272 \cdot 10^{-4}$ м^{3/2}·Дж^{-1/2}, что превышает зарубежные аналоги.

4. Нанесение золя титаната бария–стронция–кальция, легированного тербием, в поры анодного оксида алюминия диаметром 90 нм методом окунания с последующим центрифугированием и термообработкой приводит к формированию ксерогеля в пористом слое, который после термообработки при температуре 750 °С и выше проявляет интенсивную фотолюминесценцию с полосами, соответствующими термам трехвалентного иона тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) при 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 624 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) нм.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены соискателем самостоятельно. Выполнение диссертационной работы потребовало различных междисциплинарных знаний и не могло осуществляться без участия специалистов в различных областях. Научному руководителю Н. В. Гапоненко принадлежат постановка ряда основных задач и интерпретация полученных результатов, связанных с анализом закономерностей синтеза пленок и пленочных структур, и их люминесценции. Технологии формирования пленкообразующих коллоидных растворов были разработаны совместно с Е. А. Степановой. Синтез образцов ТБСК в пористом анодном оксиде алюминия осуществлялся при участии Т. И. Ореховской и Г. К. Маяревича. Анализ образцов методами энерго-дисперсионного микроанализа, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и анализа удельной поверхности осуществлялся при участии С. В. Гусаковой, Г. П. Неделькиной, В. М. Конновича, Л. М. Шостакович, А. И. Ратько, Т. Ф. Кузнецовой. Оптический анализ проводился с участием А. В. Мудрого.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих международных и республиканских конференциях:

1. Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.).
2. Международная Крымская конференция «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии» (г. Севастополь, Крым, Украина, 2008, 2009 гг.).

3. Международная конференция «Nanomeeting-2009» (г. Минск, Беларусь, 2009 г.).

4. Международная научно-техническая конференция, посвященная 45-летию МРТИ-БГУИР (г. Минск, Беларусь, 2009 г.).

5. Международная конференция «Terahertz and Mid Infrared Radiation: Basic Research and Practical Applications TERA-MID 2009» (г. Турунч-Мармарис, Турция, 2009 г.).

6. 45-я научная конференция «Радиотехника и электроника» (г. Минск, Беларусь, 2009 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ: 5 статей в научных журналах, 4 статьи в сборниках трудов международных конференций, 1 тезисы доклада республиканской конференции.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 2,4 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложения. Первая глава содержит обзор литературы, включающий характеристики пироэлектрических материалов для неохлаждаемых ИК-приемников, физические свойства ТБСК, изготовление керамики ТБСК методом твердотельной реакции и золь-гель методом, особенности формирования упорядоченного анодного оксида алюминия, основы синтеза пленок золь-гель методом и оптические свойства редкоземельных ионов. Во второй главе изложена методика синтеза порошков и пленок ТБСК, сформированных золь-гель методом. В третьей главе приведены результаты исследований индуцированных термообработкой изменений в ксерогеле ТБСК, полученных из золей на основе различных алcoxидов титана. Изложены основные режимы синтеза керамики ТБСК с требуемыми свойствами, приведены зависимости диэлектрических и пироэлектрических свойств от температуры, количества иттрия и напряженности электрического поля. В четвертой главе приведены результаты люминесцентного анализа для легированых тербием ксерогелей в пористом анодном оксиде алюминия. В приложении приведены акты внедрения в учебный процесс для специальностей 1- 41 01 02 Микро- и наноэлектронные технологии и системы и 1- 41 01 03 Квантовые информационные системы по дисциплине «Нанофотоника», а также внедрения в разработку тепловизионного прибора Корейской технической компании “Кувольсан” (КНДР).

Общий объем диссертационной работы составляет 107 страниц, в том числе 47 рисунков на 40 страницах, 4 таблицы на 4 страницах, библиографический список использованных источников из 145 наименований на 10 страницах, список соавторских публикаций автора из 10 наименований на 2 страницах, и 2 приложения на 2 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и в общей характеристики работы обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цели и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, их опубликованности, а также о структуре и объеме диссертации.

Первая глава посвящена обзору состояния исследований по получению и свойствам ТБСК для неохлаждаемых ИК-приемников. Тепловизионный прибор состоит из оптической системы, ИК-приемника, схемы усиления и обработки сигналов, схемы регистрации сигналов. ИК-приемник является основным элементом тепловизионного прибора. При сравнении пироэлектрических материалов обычно используют независимые коэффициенты качества материала – токовый коэффициент качества F_i , коэффициент качества по напряжению F_V и по шуму F_D :

$$F_i = \frac{P}{c_V} [\text{м}\cdot\text{В}^{-1}], F_V = \frac{P}{c_V \epsilon \epsilon_0} [\text{В}\cdot\text{м}^2\cdot\text{Дж}^{-1}], F_D = \frac{P}{c_V \sqrt{\epsilon \epsilon_0 \tan \delta}} [\text{м}^{3/2}\cdot\text{Дж}^{-1/2}],$$

где P – пироэлектрический коэффициент материала детектора;

c_V – удельная теплоемкость;

ϵ – диэлектрическая проницаемость;

$\tan \delta$ – тангенс угла потерь.

Материал ТБСК рассматривается как перспективный для изготовления неохлаждаемых тепловых детекторов благодаря высоким значениям коэффициента качества и диэлектрической постоянной. Значение температуры Кюри для титаната бария составляет около 120 °C. Однако при замещении определенного количества атомов бария стронцием можно получить твердый раствор титаната бария–стронция, для которого температура Кюри близка к комнатной. Добавление кальция в титанат бария–стронция незначительно снижает пироэлектрический коэффициент, но при этом значительно снижает тангенс угла потерь, и в результате в целом улучшаются основные характеристики ИК-приемника. Легирование титаната бария–стронция донорными примесями, в частности иттрием, приводит к уменьшению размеров зерен, тем самым улучшается свойство формируемой керамики при

механической обработке. Легирование исключительно донорными примесями значительно повышает проводимость, поэтому желательно одновременное легирование и акцепторами для получения достаточно высокого удельного сопротивления.

Материалы, легированные трехвалентными ионами лантаноидов, формируемые золь-гель синтезом, проявляют фотолюминесценцию в видимом и ИК-диапазонах, обусловленную внутрицентровыми переходами 4f-электронов. В частности, легированные лантаноидами ксерогели, сформированные в пористом анодном оксиде алюминия, проявляют интенсивную фотолюминесценцию.

Рассмотренные закономерности эволюции системы золь-гель-ксерогель указывают, что золь-гель метод обеспечивает более точное стехиометрическое соотношение твердотельных компонентов на этапе изготовления золя и более низкую температуру синтеза, чем метод традиционной твердотельной реакции.

Во второй главе описаны методики приготовления экспериментальных образцов и методы исследования их структурных и электрофизических свойств.

Разработана методика изготовления коллоидных растворов на основе тетраэтоксититана $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, тетраизопропоксититана $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$, тетрабутооксититана $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$. При этом барий, стронций и кальций входят в состав золя в виде уксуснокислых солей $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Использование в составе золя нитрата или хлорида бария и стронция приводит к образованию в золе осадков, препятствующих формированию однородной пленки ксерогеля.

Разработаны методы формирования прозрачных мокрых и высушенных гелей ТБСК.

Разработаны методики изготовления керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем. Иттрий и марганец добавлялись при синтезе золя в виде уксуснокислых солей $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для избежания смешивания примесей и уменьшения сцепления мелкоразмерных частиц порошок размельчался с использованием полиуретанового горшка и полиуретановых шариков в растворе этилового спирта. Для достижения высокой плотности и распределения равномерной плотности после спекания таблетка была сформирована в два этапа: сначала порошок был спрессован в таблетку методом обычного прессования, затем полученная таблетка формировалась с использованием метода холодного изостатического прессования.

Формирование ксерогеля ТБСК в порах анодного оксида алюминия осуществлялось с использованием метода погружения образца в золь и формирования над золем форвакуума.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей синтеза ксерогеля и свойства керамики ТБСК, полученной золь-гель методом. Индуцированные термообработкой изменения в ксерогеле ТБСК исследовались методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и низкотемпературной физической адсорбции–десорбции азота.

На рисунках 1–2 приведены термические характеристики $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$, полученного из золя на основе $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

Установлено, что при увеличении температуры до 200 °C происходит испарение остаточных в ксерогеле органических растворителей. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к формированию фазы карбоната в результате реакции разложения органических материалов. При температуре выше 600 °C происходит превращение промежуточной аморфной фазы в кристаллическую. При температуре отжига 800 °C завершается полная кристаллизация образцов с образованием структуры перовскита ТБСК.

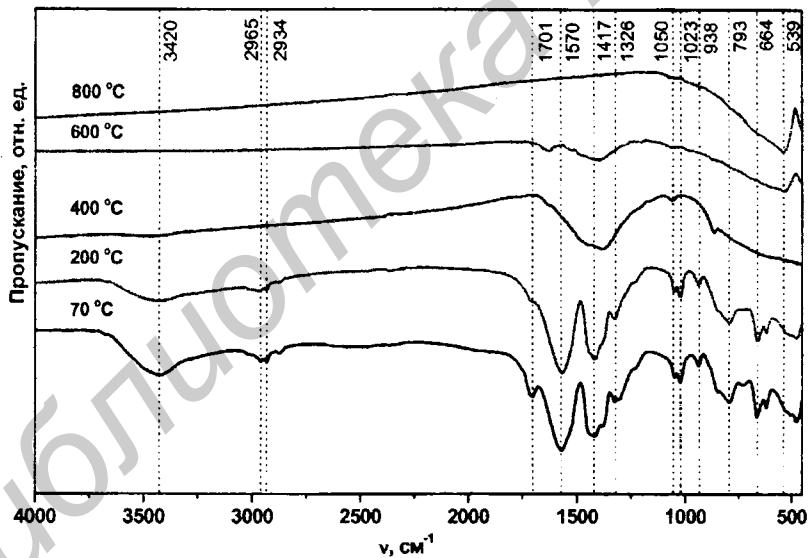


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов после отжига в течение 60 мин при температуре 70, 200, 400, 600 и 800 °C

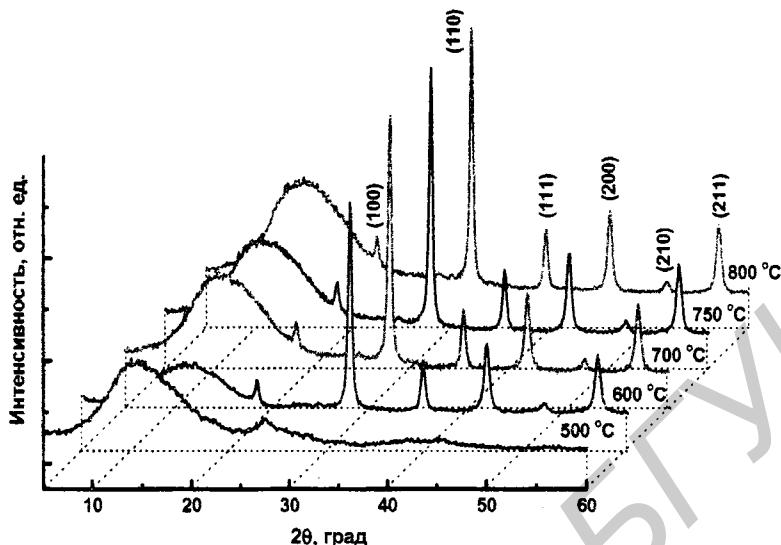
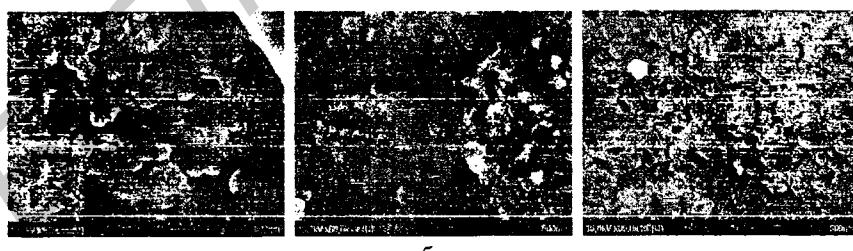


Рисунок 2 – Дифрактограммы порошка ксерогеля, полученного из золя на основе $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ после отжига в диапазоне температур 500–800 °С

Порошки, сформированные из золей на основе $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, по данным рентгенофазового анализа характеризуются лучшей гомогенностью по сравнению с порошком, полученным из золя на основе $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, в составе которого, кроме фазы перовскита присутствует оксид титана в виде фазы анатаза. По данным растровой электронной микроскопии и анализа удельной поверхности размер частиц в порошке, сформированном из золя на основе $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, наименьший и составляет 63 нм, тогда как при использовании двух других золей средний размер частиц больше и составляет 83 и 71 нм для золей из $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ соответственно (рисунок 3).

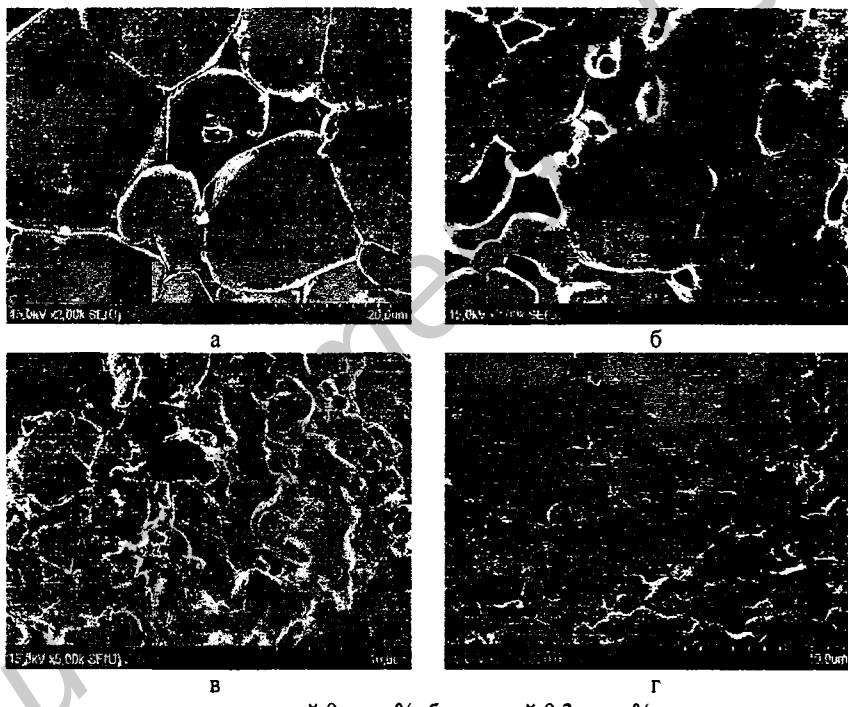


а – $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; б – $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$; в – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
Рисунок 3 – РЭМ-изображения порошков $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$, полученных на основе различных титаналкоксидов

Установлено, что максимальная плотность керамики, равная $5,56 \text{ г}/\text{см}^3$, достигается при плотности первичного прессования $2,68 \text{ г}/\text{см}^3$ и давлении холодного изостатического прессования $2,5 \text{ т}/\text{см}^2$.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что количество иттрия вплоть до 0,7 моль% не влияет на кристаллическую структуру ТБСК. В образце без иттрия средний размер зерен превышает 30 мкм. При добавлении иттрия размеры зерен значительно снижаются и границы становятся менее четкими. При концентрации иттрия 0,5 моль% средний размер зерен составляет 3 мкм (рисунок 4).

Максимальное значение диэлектрической постоянной, равное 19 503, получено для образца без примесей иттрия и марганца. Добавление иттрия приводит к снижению температуры Кюри и диэлектрической постоянной.



а – иттрий 0 моль%; б – иттрий 0,3 моль%;
в – иттрий 0,5 моль%; г – иттрий 0,7 моль%

Рисунок 4 – РЭМ-изображения поверхностей керамических материалов, легированных иттрием

При приложении постоянного поля смешения диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь снижаются, а значение температуры Кюри увеличивается.

На рисунке 5 приведены зависимости диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от температуры и напряженности электрического поля для образца ТБСК с количеством иттрия 0,5 моль%.

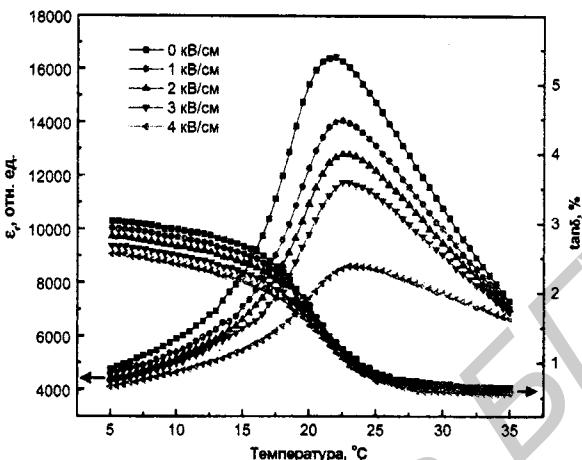


Рисунок 5 – Зависимость диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от температуры и напряженности электрического поля для керамики ТБСК с количеством иттрия 0,5 моль%

На рисунке 6 приведены температурные зависимости пироэлектрического коэффициента керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем.

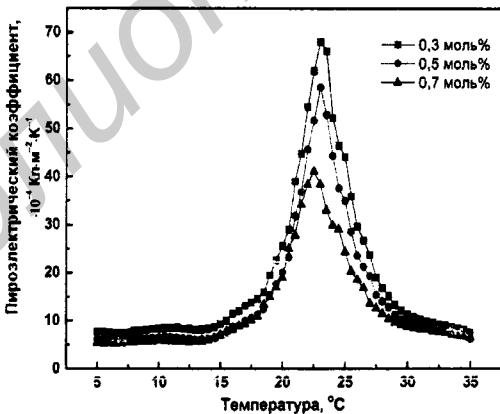


Рисунок 6 – Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента для керамики ТБСК, содержащей количество иттрия 0,3–0,7 моль%, при напряженности внешнего электрического поля 4 кВ/см

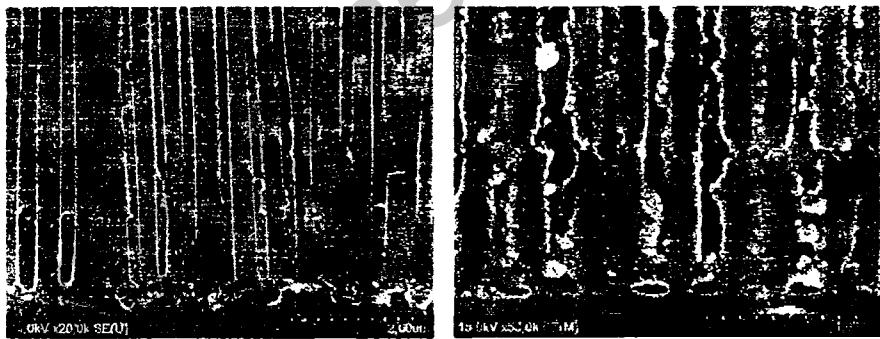
По мере увеличения концентрации иттрия в керамике ТБСК его пироэлектрический коэффициент уменьшается.

Для керамики ТБСК, легированной иттрием с концентрацией 0,5 моль%, максимальное значение пироэлектрического коэффициента $5,85 \cdot 10^{-3}$ Кл·м⁻²·К⁻¹ достигается при напряженности электрического поля 4 кВ/см.

Для керамики ТБСК, легированной тербием 0,5 моль% получились максимальные значения $F_i = 1,828 \cdot 10^{-9}$ м·В⁻¹, $F_v = 2,405 \cdot 10^{-2}$ В·м²Дж⁻¹, и $F_D = 1,272 \cdot 10^{-4}$ м^{3/2}·Дж^{-1/2} при температуре Кюри 23 °C.

В четвертой главе приведены результаты анализа спектров фотолюминесценции ионов Tb³⁺ в ксерогелях ТБСК, сформированных в пористом анодном оксиде алюминия. Исследуемые структуры перспективны для создания нового поколения ИК-приемников, основанных на возможном изменении оптических свойств фотонных кристаллов, в частности люминесценцию, включающих титанат бария-стронция.

На рисунке 7 приведены РЭМ-изображения скола синтезированных образцов. В случае использования центрифуги пленка протяженной структуры ТБСК формировалась на стенках пористого оксида алюминия, однако в образце, сформированном без использования центрифуги, ксерогель ТБСК закрепляется на стенках пор случайным образом в виде отдельных кластеров. На дифрактограмме образца обнаружена кристаллическая фаза (Ba_{0,6}Sr_{0,3}Ca_{0,1})TiO₃.



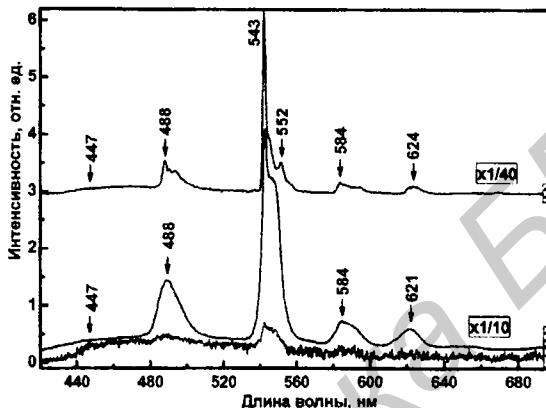
а – с использованием центрифуги; б – без использования центрифуги

Рисунок 7 – РЭМ-изображения образцов, приготовленных с помощью форвакуумного устройства

На рисунке 8 представлены спектры люминесценции ксерогеля, сформированного на пористом анодном оксиде алюминия после отжига при температуре 500 и 750 °C. Ряд полос люминесценции, соответствующих термам трехвалентного иона тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) на 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$),

584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 624 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) нм, наблюдался лишь для ксерогеля, сформированного на пористом анодном оксиде алюминия и прошедшего термообработку при температуре 750 °C.

При 4,2 К интенсивность полос люминесценции тербия возрастает приблизительно в 5 раз, а для полосы перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ наблюдается штарковское расщепление. В спектре возбуждения люминесценции наблюдалось несколько полос в области 324, 361 и 379 нм, относящихся к переходам $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$.



- 1 – спектр люминесценции образца, сформированного после отжига при температуре 500 °C, измеренный при температуре 300 K;
- 2 – спектр люминесценции образца, сформированного после отжига при температуре 750 °C, измеренный при температуре 300 K;
- 3 – спектр люминесценции образца, сформированного после отжига при температуре 750 °C, измеренный при температуре 4,2 K

Рисунок 8 – Спектры люминесценции легированного тербием ксерогеля ТБСК, сформированного на пористом анодном оксиде алюминия

В приложениях к диссертации приведены акты внедрения результатов диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработана методика изготовления коллоидных растворов на основе тетраэтоксититана $Ti(OCH_2CH_3)_4$, тетраизопропоксититана $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, тетрабутилоксититана $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$. При этом барий, стронций и кальций входят в состав золя в виде уксуснокислых солей $Ba(CH_3COO)_2$, $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$ и $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Использование в составе золя нитрата или хлорида бария и стронция приводит к образованию в золе осадков, препятствующих

формированию однородной пленки ксерогеля. Ксерогель ТБСК с фазой перовскита образуется из золей на основе алcoxидов титана и уксуснокислых солей бария, стронция и кальция после термообработки при температуре 750 °C и выше [1–А, 4–А, 6–А, 7–А].

2. Индуцированные термообработкой изменения в ксерогеле ТБСК исследовались методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и низкотемпературной физической адсорбции–десорбции азота. Установлено, что при увеличении температуры до 200 °C происходит испарение остаточных в ксерогеле органических растворителей. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к формированию фазы карбоната в результате реакции разложения органических материалов. При температуре выше 600 °C происходит превращение промежуточной аморфной фазы в кристаллическую. При температуре отжига 800 °C завершается полная кристаллизация образцов с формированием структуры перовскита ТБСК. Порошки, сформированные из золей на основе $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$ и $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$, по данным рентгенофазового анализа характеризуются лучшей гомогенностью по сравнению с порошком, полученным из золя на основе $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, в составе которого кроме фазы перовскита присутствует оксид титана в виде фазы анатаза. При этом размер кристаллитов в порошке, сформированном из золя на основе $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$, меньше, чем в порошке на основе $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$, и составляет 40 нм. По данным электронной микроскопии и анализа удельной поверхности, размер частиц в порошке, сформированном из золя на основе $Ti(O\text{C}_3\text{H}_7)_4$, наименьший и составляет 63 нм, тогда как при использовании двух других золей средний размер частиц больше и составляет 83 и 71 нм для золей из $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и $Ti(O\text{C}_4\text{H}_9)_4$ соответственно [3–А, 4–А].

3 Разработана методика изготовления керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем. Иттрий и марганец добавлялись при синтезе золя в виде уксусных солей $Y(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $Mn(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для избежания смешивания примесей и уменьшения сцепления мелкоразмерных частиц порошок размельчался с использованием полиуретанового горшка и полиуретановых шариков в растворе этилового спирта. Для достижения высокой плотности и распределения равномерной плотности после спекания таблетка была сформирована в два этапе: сначала порошок был спрессован в таблетку с использованием обычного пресса, затем полученная таблетка прессовалась с использованием холодного изостатического пресса. Максимальная плотность достигается для керамики, полученной при плотности первичного прессования 2,68 г/см³ и давлении холодного изостатического прессования 2,5 т/см². При добавлении иттрия в керамику ТБСК в количестве

0,5 моль% средний размер зерен керамики снижается от 30 до 3 мкм, не изменяя при этом кристаллической структуры. Максимальное значение диэлектрической постоянной, равное 19 503, получено для образца без примесей иттрия и марганца. Добавление иттрия приводит к снижению температуры Кюри и диэлектрической постоянной. При приложении постоянного поля смещения диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь снижаются, а значение температуры Кюри увеличивается. Для керамики ТБСК, легированной иттрием в количестве 0,5 моль%, максимальное значение пироэлектрического коэффициента $5,85 \cdot 10^{-3}$ Кл·м $^{-2}$ ·К $^{-1}$ достигается при напряженности электрического поля 4 кВ/см и максимальное значение коэффициента качества $F_D = 1,272 \cdot 10^{-4}$ м $^{3/2}$ ·Дж $^{-1/2}$ при температуре Кюри 23 °С [5–A].

4 Разработана методика формирования пористого анодного оксида алюминия на кремниевых подложках и алюминиевой фольге. Формирование ксерогеля ТБСК, содержащего тербий, в порах анодного оксида алюминия осуществлялось с использованием метода погружения и формирования над золем форвакуума. В случае использования центрифуги пленка протяженной структуры формировалась на стенках пористого оксида алюминия, однако в образце, сформированном без использования центрифуги, ксерогель ТБСК закрепляется на стенах пор случайном образом в виде отдельных кластеров. Легированная тербием структура ТБСК/пористый анодный оксид алюминия после термообработки при температуре 750 °С и выше проявляет интенсивную фотолюминесценцию с полосами, соответствующими термам трехвалентного иона тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) при 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 624 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) нм [2–A, 8–A–10–A].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанный метод изготовления керамики ТБСК, легированной иттрием и марганцем, может быть использован при создании керамического материала для неохлаждаемых фокально-плоскостных матриц ИК-приемников.

Разработанная технология изготовления ксерогеля ТБСК, содержащего тербий, сформированного в пористом анодном оксиде алюминия, может быть использована для создания технологии синтеза перестраиваемых фотонных кристаллов на основе мезопористых матриц с изменяющимися от температуры оптическими свойствами.

Разработанная технология формирования пленок ТБСК может быть использована для развития технологий изготовления конденсаторов с перестраиваемой емкостью.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Морфология и кристаллическая структура пленок оксида титана, модифицированных барием и стронцием, формируемых золь-гель методом / Т. Ким, Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, С.В. Гусакова // Доклады БГУИР. – 2008. – Т. 36, № 6. – С. 58–64.

2–А. Фотолюминесценция ионов Tb^{3+} в ксерогелях титаната бария-стронция-кальция / Т. Ким, Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, Г.К. Маяревич, А.В. Мудрый // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 4. – С. 542–546.

3–А. Влияние алcoxидов титана на свойства порошков титаната бария-стронция-кальция, полученных золь-гель методом / Т. Ким, Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, Т.Ф. Кузнецова, А.И. Ратько // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 6. – С. 884–890.

4–А. Индуцированные термообработкой изменения в ксерогеле титаната бария-стронция / Т. Ким, Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, А.И. Ратько // Доклады Национальной Академии Наук Беларуси. – 2009. – Т. 53, №. 6. – С.105–109.

5–А. Ким, Т. Синтез и исследование физических свойств керамики титаната бария-стронция-кальция для неохлаждаемых приемников ИК-излучения / Т. Ким, Н.В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2010. – Т. 47, № 1. – С. 71–76.

Материалы конференций

6–А. Ким, Т. Влияние компонентов на морфологию и кристаллическую структуру пленок титаната бария-стронция, формируемых золь-гель методом / Т. Ким, Н.В. Гапоненко // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сб. тр. VI междунар. Конф., Санкт-Петербург, Россия, 7–9 июля 2008 г. / Политехнический университет. – Санкт-Петербург, 2008. – С. 307–308.

7–А. Ким, Т. Синтез пленок титаната бария-стронция золь-гель методом / Т. Ким, Н.В. Гапоненко // СВЧ техника и телекоммуникационные технологии: материалы 18 Междунар. Крымской конф., Севастополь, Крым, Украина, 8–12 сентября 2008 г./ – Севастополь : Вебер, 2009. – С. 594–595.

8–А. Ким, Т. Фотолюминесценция тербия в титанате бария-стронция, сформированном в пористом анодном оксиде алюминия / Т. Ким, Н.В. Гапоненко // СВЧ техника и телекоммуникационные технологии: материалы 19 Междунар. Крымской конф., Севастополь, Крым, Украина, 14–18 сентября 2009 г./ – Севастополь : Вебер, 2009. – С. 607–608.

9–А. Ким, Т. Sol-gel synthesis of barium-strontium titanate in porous anodic alumina for uncooled IR detector / T. Kim, N.V. Gaponenko // Terahertz and Mid Infrared Radiation: Basic Research and Practical Applications : materials of Workshop Proceedings, Turunc-Marmaris, Turkey, 3–6 November 2009 / Institute of Theoretical and Applied Physics. – Turunce-Marmaris, 2009. – P. 25–26.

Тезисы докладов

10– А. Синтез и люминесценция легированных лантаноидами ксерогелей в мезопористых матрицах / Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, Г.К. Малеевич, Т.И. Ореховская, Д.А. Циркунов, Т. Ким, В.Е. Борисенко // Международная научно-техническая конференция, посвященная 45-летию МРТИ-БГУИР: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Минск, Беларусь, 19 марта 2009 г. / Бел. гос. уни-т информатики и радиоэлектроники. – Минск, 2009. – С. 165.

РЭЗЮМЭ

Кім Тхэк Вон

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТАДАМ I ЎЛАСЦІВАСЦІ ТЫГАНАТА БАРЫЯ-СТРОНЦЫЯ-КАЛЬЦЫЯ ДЛЯ НЕАХАЛАДЖАЛЬНЫХ ІЧ-ПРЫЁМНІКАЎ

Ключавыя слова: тытанат барыя-стронцыя-кальцыя, золь-гель метад, неахаладжальны прыёмнік ІЧ-выпраменьвання, піраэлектрычны казфіцыент, тэрбій, фоталюмінесцэнцыя.

Мэта працы – устанаўлэнне фізіка-хімічных заканамернасцяў золь-гель сінтэзу парапшкоў і плёнак тытаната барыя-стронцыя-кальцыя, вызначэнне ўплыву дамеску ітрыя і тэрбія на ўласцівасці керамікі і плёначных структур для іх выкарыстання ў тэхналогіі вырабу элементаў неахаладжальных піраэлектрычных прыёмнікаў для візуалізацыі цеплавога выпраменьвання.

Эксперыментальны даследаванні праводзіліся метадамі растрравай электроннай мікраскапії, ІЧ-спектраскапії, рэнтгенаўскай дыфракцыі, люмінесцэнцыі, адсорбцыі, а таксама пры дапамозе комплексу дыэлектрычных і піраэлектрычных вымярэнняў.

Распрацавана методыка сінтэзу золь-гель метадам плёнак, парапшкоў і керамікі тытаната барыя-стронцыя з фазай пераўскіта, якія змяшчаюць дамесак кальцыя, ітрыя і тэрбія, з выкарыстаннем тэтраэтоксітытану $Ti(OH_2)_4$, тэтраізапроксітытану $Ti(OH_3)_4$ і тэтрабутоксітытану $Ti(OH_4)_4$, і даследаваны іх фізіка-хімічныя ўласцівасці. Атрымана кераміка тытаната барыя-стронцыя-кальцыя з шчыльнасцю $5,56\text{ g/cm}^3$ пры ігчыльнасці першаснага прэсавання $2,68\text{ g/cm}^3$ і ціску халоднага ізастатычнага прэсавання $2,5\text{ t/cm}^2$. Пры даданні $0,5$ моль% ітрыя ў кераміку тытаната барыя-стронцыя-кальцыя сярэдні памер зерня керамікі зніжаецца ад 30 да 3 мкм. Па распрацаванай тэхналогіі выраблена кераміка тытаната барыя-стронцыя з параметрамі, пераўзыходзячымі замежных аналагі: значэнне піраэлектрычнага казфіцыента $5,85 \cdot 10^{-3}\text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}\text{ К}^{-1}$ і значэнне казфіцыента якасці $1,27 \cdot 10^{-4}\text{ м}^{3/2}\cdot\text{Дж}^{-1/2}$ пры тэмпературы Кюры 23°C .

Сінтэзаваны легіраваныя тэрбіем структуры тытанат барыя-стронцыя-кальцыя /порысты анодныі аксід алюмінію пасля термаапрацоўкі пры тэмпературы 750°C і вышэй, якія праяўляюць інтэнсіўную фоталюмінесцэнцыю з палосамі, якія адпавядаюць тэрмам трохвалентнага іона тэрбія ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=3, 4, 5, 6$) пры 488 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 543 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 584 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) і 624 (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) нм, што перспектыўна для распрацоўкі дэтэктараў ІЧ-выпраменьвання на аснове фатонных крышталляў, якія маюць фазавыя пераходы пры пакаёвай тэмпературе.

Вобласць прымяняння вынікаў: матэрыялаўнаўства, тэхналогія прыбораў электроннай тэхнікі, фізіка і тэхналогія тонкіх плёнак.

РЕЗЮМЕ

Ким Тхэк Вон

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ НЕОХЛАЖДАЕМЫХ ИК-ПРИЕМНИКОВ

Ключевые слова: титанат бария–стронция–кальция, золь-гель метод, неохлаждаемый приемник ИК-излучения, пироэлектрический коэффициент, тербий, фотолюминесценция.

Цель диссертационной работы – установление физико-химических закономерностей золь-гель синтеза порошков и пленок титаната бария–стронция–кальция, определение влияния примесей иттрия и тербия на свойства керамики и пленочных структур для их использования в технологии изготовления элементов неохлаждаемых пироэлектрических приемников для визуализации теплового излучения.

Экспериментальные исследования проводились методами растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, люминесценции, адсорбции, а также при помощи комплекса диэлектрических и пироэлектрических измерений.

Разработана методика синтеза золь-гель методом пленок, порошков и керамики титаната бария–стронция с фазой перовскита, содержащих примесь кальция, иттрия и тербия, с использованием тетраэтоксититана $Ti(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$, тетраизопроксититана $Ti(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и тетрабутоксититана $Ti(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, и исследованы их физико-химические свойства. Получена керамика титаната бария–стронция–кальция с плотностью $5,56 \text{ г}/\text{см}^3$ при плотности первичного прессования $2,68 \text{ г}/\text{см}^3$ и давлении холодного изостатического прессования $2,5 \text{ т}/\text{см}^2$. При добавлении $0,5 \text{ моль}\%$ иттрия в керамику титаната бария–стронция–кальция средний размер зерен керамики снижается от 30 до 3 мкм . По разработанной технологии изготовлена керамика титаната бария–стронция–кальция с параметрами, превосходящими зарубежные аналоги: значение пироэлектрического коэффициента $5,85 \cdot 10^{-3} \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$ и значение коэффициента качества $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{3/2}\cdot\text{Дж}^{-1/2}$ при температуре Кюри 23°C .

Синтезированные легированные тербием структуры титанат бария–стронция–кальция/пористый анодный оксид алюминия после термообработки при температуре 750°C и выше проявляют интенсивную фотолюминесценцию с полосами, соответствующими термам трехвалентного иона тербия $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) при 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) и 624 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) нм, что перспективно для разработки детекторов ИК-излучения на основе фотонных кристаллов, имеющих фазовый переход при комнатной температуре.

Область применения результатов: материаловедение, технология приборов электронной техники, физика и технология тонких пленок.

SUMMARY

Kim Thaek Won

SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD AND PROPERTIES OF BARIUM STRONTIUM CALCIUM TITANATE FOR UNCOOLED INFRARED DETECTORS

Keywords: barium–strontium–calcium titanate, sol-gel method, uncooled infrared detector, pyroelectric coefficient, terbium, photoluminescence.

The aim of the work is determination of physicochemical regularities and mechanisms of barium–strontium–calcium titanate powders and films fabricated by sol-gel method, study of the influence of yttrium and terbium on the properties of ceramic and film structure for its use in manufacturing technology of uncooled pyroelectric detector elements for visualization of thermal radiation.

Experimental investigations were carried out by the methods of scanning electron microscopy, IR spectroscopy, X-ray diffraction, luminescence, adsorption, and also with the aid of the complex of dielectric and pyroelectric measurements.

Technique of synthesis by sol-gel method of films, powders and ceramics of barium–strontium–calcium titanate with the perovskite phase, doped with calcium, yttrium and terbium, using tetraethoxytitanium $Ti(OC_2H_5)_4$, tetraisopropoxytitanium $Ti(OC_3H_7)_4$ tetrabutoxytitanium $Ti(OC_4H_9)_4$ was developed and the physicochemical properties of such specimens were investigated. Barium–strontium–calcium titanate ceramic with a density of 5.56 g/cm^3 was obtained at the primary pressure density of 2.68 g/cm^3 and under the cold isostatic pressure of 2.5 tons/cm^2 . During the addition of 0.5 mole% yttrium to ceramics of barium strontium calcium titanate average size of grains was reduced from 30 to $3\text{ }\mu\text{m}$. On the basis of developed technology were prepared the barium strontium calcium titanate ceramics with the parameters exceeding the known foreign analogues: pyroelectric coefficient $5.85 \cdot 10^{-3}\text{ C m}^{-2}\text{ K}^{-1}$, figure of merit $1.27 \cdot 10^{-4}\text{ m}^{3/2}\text{ J}^{-1/2}$ at the Curie temperature of $23\text{ }^\circ\text{C}$.

For the Tb-doped barium–strontium–calcium titanate xerogel on porous anodic alumina after annealing at $750\text{ }^\circ\text{C}$ and above were observed a series of intensive luminescence bands corresponding to terms of trivalent Tb ion $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 3, 4, 5, 6$) at $488\text{ }(\text{ }^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$, $543\text{ }(\text{ }^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$, $584\text{ }(\text{ }^5D_4 \rightarrow ^7F_4)$ и $624\text{ }(\text{ }^5D_4 \rightarrow ^7F_3)$ nm, which is promising for developing of IR detectors on the basis of the photon crystals, having phase transition at room temperature.

The fields of result applications are material science, solid-state electronics, physics and technology of thin films.

Научное издание

КИМ ТХЭК ВОН

**СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СВОЙСТВА ТИТАНАТА
БАРИЯ-СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ ДЛЯ НЕОХЛАЖДАЕМЫХ
ИК-ПРИЕМНИКОВ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 09.04.2010.	Формат 60x84 ¹ /16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л. 1,4.
Уч.-изд. л. 1,3.	Тираж 60 экз.	Заказ 233.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровки, 6.