



## Magnetron Deposition of the Thin Coatings with High Dielectric Permeability on the Alloy Steel

Lyuben LAKOV<sup>1</sup>, Mihaela ALEKSANDROVA<sup>1</sup>, Petio IVANOV<sup>1</sup>, Timur NURGALIEV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metal Science Equipment and Technology with Hydro-aerodynamic center “Acad. A. Balevski”-BAS, Sofia, Bulgaria

<sup>2</sup>Academician Emil Djakov Institute of Electronics Bulgarian Academy of Sciences  
e-mail: [mihaela.krasimirova@mail.bg](mailto:mihaela.krasimirova@mail.bg)

### Abstract

In the present work, ceramic titanium phases with high dielectric permeability were synthesized. The synthesis is carried out by a sol-gel method. Particular attention has been paid to magnetron deposition as it allows the deposition of metals, alloys, ceramic on a wide range of substrate materials. At the same time, the article is the development of corrosion resistant coatings, solid ceramic coatings with desirable properties useful for creating a supercapacitor.

**Keywords:** sol-gel, magnetron deposition, coatings, alloy steel

## Магнетронно разпрашаване на тънки слоеве с висока диелектрична проницаемост върху подложка от легирана стомана

Любен ЛАКОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА, Петьо ИВАНОВ, Тимур НУРГАЛИЕВ

### 1. Въведение

Известни са редица методи за изработване на многокомпонентни керамики подходящи за изработване на изделия със специфични технически характеристики. Получаването на тънки ВТСП (високотемпературни свръхпроводници) в голяма степен се определя от материала и кристалната структура на подложката. От друга страна структурата и устойчивостта им се определят от методите за синтез и методи на отлагане. Най-подходящите подложки са монокристалните от стронциев титанат, магнезиев оксид и циркониев двуокис.[1,2]

Висококачествените тънки слоеве (ВЧТС) се получават чрез йонно разпрашаване. Предпочитат се магнетронните системи поради по-голямата скорост на отлагане (до 10 nm/мин) и простотата на оборудването в сравнение с йонно-лъчевите източници. Разпрашават се постоянно-токово или висококачествено керамични мишени с диаметри от 50 до 100 cm (2-4 инча), в смес от аргон и кислород.[1-5]

Диелектриците на базата на  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaSnO}_3$  намират широко приложение в електрическата и електронната промишленост поради високата си диелектрична константа ( $\epsilon_r$ ). В зависимост от използваните подготвителни условия, тънките филми от  $\text{BaTiO}_3$  показват широк диапазон на диелектрично поведение. Ниска стойност на  $\epsilon_r$  приблизително 12, се получава, когато  $\text{BaTiO}_3$  се отлага при температура на подложката приблизително 23°C [1]. Въпреки това, за да се постигне стойност на  $\epsilon_r$  по-голяма от 1000 е необходимо филмът от  $\text{BaTiO}_3$  да се отлага при температура на носителя до 1000°C [5-7].

Диелектричната проницаемост може да бъде дори по-висок от 7000, ако отлагането протича при температура, по-висока от 580°C достигаща до 1200°C за няколко часа [1]. Установено е, че тази стойност е пряко свързана с размера на кристалите на филмите BaTiO<sub>3</sub> или BaSnO<sub>3</sub>. Аморфният филм има склонност да дава по-ниско  $\epsilon_r$ , докато по-висок  $\epsilon_r$  се получава, ако филмът има поликристален характер. Теоретично, висок и регулируем капацитет на единица площ може да бъде реализиран чрез използване на BaTiO<sub>3</sub> като изолационен материал. На практика, някои проблеми възпрепятстват използването на BaTiO<sub>3</sub> в хибридни материали с тънки покрития. Един от основните проблеми в тенденцията за разработване на ВТСП филми е наличието на висока електропроводимост [8-10].

Ја и колектив разглеждат еднослойни структури от аморфен или поликристален BaTiO<sub>3</sub> тънкослоен кондензатор. Аморфните тънки филми на BaTiO<sub>3</sub> показват добри изолационни свойства, но също и ниско  $\epsilon_r$ . Стойност на  $\epsilon_r$  в диапазона 12-20 се съобщава, когато филмът се отлага при стайна температура или при температура на субстрата под 700°C [1, 4, 7]. Поликристалните BaTiO<sub>3</sub> тънки филми показват сравнително висока  $E_f$ , но също така и висока стойност на  $\sigma$ . Отчетено е, че увеличаването на  $\epsilon_r$  от 16 до 400 е придружено с нарастване плътността на протичащия ток при напрежение 5 V от  $10^{-13}$  A cm<sup>-2</sup> до  $10^{-3}$  A cm<sup>-2</sup> [6,7,8,9]. Разбира се, плътността на протеклия ток също е функция на дебелина на филма. Въпреки това, с увеличаване дебелината на диелектрика намалява капацитета на единица площ. В литературата са описани изследвания на някои нови структури, които могат да запазят природата на поликристалния BaTiO<sub>3</sub> с висок  $\epsilon_r$ , но също така са изследвани и характеристиките на аморфен BaTiO<sub>3</sub> и BaSnO<sub>3</sub> с ниска  $\sigma$ . Филмите се отлагат като се използва RF магнетронно разпръскване. Изследваните кондензаторни структури включват конвенционални конструкции от еднослоен аморфен или еднослоен поликристален материал. За да се постигнат по-добри характеристики на тънкослойните кондензатори от BaTiO<sub>3</sub> и BaSnO<sub>3</sub>, бяха изследвани кондензаторни структури, отложени върху легирана стомана.[11-16].

## 2. Експериментална част

Чрез зол-гелен метод бяха синтезирани титанатни фази на основата на BaTiO<sub>3</sub> (BTO) и BaSnO<sub>3</sub>(BSO). Изходните прекурсори се хомогенизират на магнитна бъркалка модел ТК 22 Techno Kartell в продължение на 3 часа. Полученият гел старее при температура на околната среда. Суши се в продължение на 24 часа в сушилня на 60°C.

За отлагането на слоевете от BTO (BaTiO<sub>3</sub>) и BSO (BaSnO<sub>3</sub>) бяха използвани подложки от легирана стомана с размери 5x10mm<sup>2</sup> и 10x10mm<sup>2</sup>. Изследвано е влиянието на температурата на подложката и естествения окисен слой върху качеството на отлагане на тънки слоеве от BaTiO<sub>3</sub> и BaSnO<sub>3</sub>. Разработени са пет серии образци при различни температури на подложката.(Таблица.1)

Таблица1: Серии образци при различни обработки на подложката

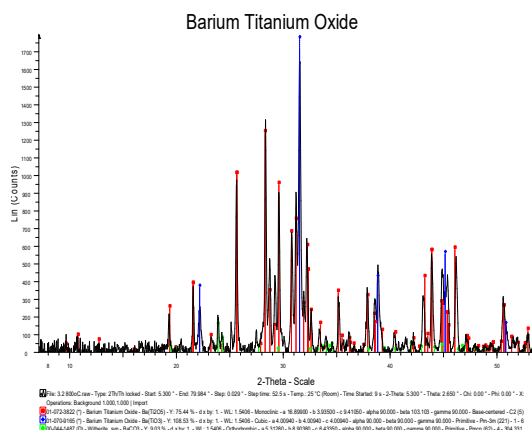
Серия №	I	II	III	IV	V
Обработка на окисния слой	Без обработка	С обработка Двуетапно отлагане	С обработка пасивация	С обработка пасивация	С обработка пасивация
Ar:O <sub>2</sub>	10:1	10:1	10:1	10:1	1:1
700°C	BaSn1	BaSn1a	BaSn1в	BaSn1д	BaSn1ж
750°C	BaSn2	BaSn2б	BaSn2г	BaSn2е	BaSn2з
800°C	BaTi 1	BaTi 1a	BaTi 1б	BaTi 1в	BaTi 1г

Сериите се отличават по обработката на подложките. Химическата обработка се осъществява непосредствено преди началото на отлагането. Предварително са третираны подложките в разтвори на сярна киселина и флуороводород.

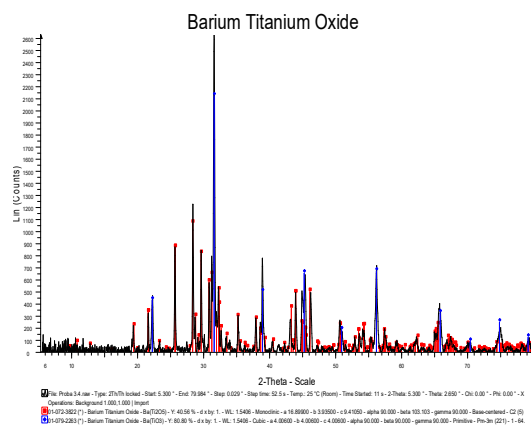
От получената кристална фаза е изготвена мишена, която се използва за магнетронно нанасяне на тънки слоеве върху подложки от стомана. Високочестотният магнетрон, функциониращ на честота 13,56 MHz, е монтиран във вакуумен универсален пост ВУП-5. Остатъчното налягане във вакуумната камера преди пускане на работния газ Ar(50%)/O(50%) е не по-голямо от  $2 \cdot 10^{-4}$  Torr, като нанасянето на тънки слоеве е извършено при работно налягане  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  Torr. Преди всяка процедура на нанасяне е направена кратковременна „тренировка“ – разпръскване ( $\sim 10$  мин.) на мишена при затворена заслонка, при което разпръскани от мишената частици не попадат върху подложката. С отваряне на заслонката започва процедурата на отлагане на слоя, която продължава от 1 до 4 часа. Отлагането е извършено при постъпваща и отразена мощност на магнетрона съответно  $\sim 80$  W и 26 W, и при индуцирано напрежение на мишената  $\sim 280$  V.

### 3. Резултати и дискусии

Чрез зол-гел метод бяха получени фази BaTiO<sub>3</sub> и BaSnO<sub>3</sub>. И двете фази са получени при значително по-ниски температури в сравнение с традиционните методи за синтез и на двете фази. Отложени бяха върху подложка от легирана стомана. На рентгенограмите са изобразени получените кристални фази като на фиг. 1 нямаме термично третиране. Поради този факт в шихтата е установено присъствие на BaCO<sub>3</sub>. На фиг. 2 е представена фаза без наличие на бариев карбонат след третиране при 600°C.



Фиг. 1. Зол-гел синтез преди наляване на пробата.



Фиг. 2. Зол-гел синтез след наляване на пробата при 600°C.

Експериментално беше установено, че температурата на носителя влияе върху кристалната структура и това оказва въздействие върху  $\epsilon_r$  – колкото по-висока е температурата на субстрата по време на разпръскването, толкова по-висока е  $\epsilon_r$ . Съпоставката на събраните литературни данни и експериментални резултати дават добра основа за по-нататъшните изследвания в областта и възможност за разработване на модул за суперкондензатор.

## 4. Заключение

Кондензаторите със двуслойна и трислойна структура имат някои обещаващи предимства за електрически и електронни приложения. Трислойният кондензатор може да бъде един от най-добрите възможности за избягване на рязката промяна на електрическото поле от поликристална област в аморфна област. Сравнителните електрически параметри на пробивно напрежение и електропроводимост на трислойната с тези на еднослойната аморфна структура, но сравнително висока диелектрична константа също правят трислойния кондензатор по-привлекателен за промишлена употреба.

## Литература

1. Q. X. Jia, Z. Q. Shi and W. A. Anderson, „BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitors deposited by r.f. magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 209 (1992) 230 -239.
2. K. Sreenivas, A. Mansingh and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 4475.
3. Y. Shintani and O. Tada, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 2376.
4. T. L. Rose, E. M. KeUiher, A. N. ScoviUe and S. E. Stone, *J. AppL Phys.*, 55 (1984) 3706.
5. I. H. Pratt and S. Firestone, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8 (1972) 256.
6. C. A. T. Salama and E. Siciunas, *J. Vac. Sci. Technol.*, 9 (1971) 91.
7. J. K. G. Panitz and C. C. Hu, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(1979) 315.
8. J. C. Olsen, D. T. Stevison and I. Bransky, *Ferroelectrics*, 37 (1981) 685.
9. E. P. Kashchieva, V. D. Ivanova, B. T. Jivov and Y. B. Dimitriev, „Nanostructured borate glass ceramics containing PbMoO<sub>4</sub>”, *Physics and Chemistry of Glasses*, 41 (6), 2000, pp. 355-357.
10. Elena P. Kashchieva, Vanya D. Ivanova, Bojidar Tzv. Jivov, Plamen K. Petkov, Yanko B. Dimitriev, „Structure-Property Correlation in Lead-Borate Composites with Participation of PbMoO<sub>4</sub>”, In: *Proceedings of the 13th Conference on Glass and Ceramics*, 29 September – 1 Oktober 1999, Varna, Bulgaria, Vol. 1 (Glass), Varna, Eds B. Samuneva et al. (Science Invest, Sofia, 1999), pp. 159-164.
11. V. D. Ivanova, E. P. Kashchieva, B. T. Jivov, Y. B. Dimitriev, „Electron Microscopic Study of Lead-Borate Composites Containing PbMoO<sub>4</sub> Nanocrystals”, *Nanostructured Materials Application and Inovation Transfer*, Heron Press Science Series, Sofia, 2001, pp 30-32.
12. St. I. Yordanov, A. D. Bachvarov-Nedelcheva, R. S. Iordanova, “Influence of ethylene glycol on the hydrolysis-condensation behavior of Ti(IV) butoxide”, *Bulgarian Chemical Communications, Special Issue A, Volume 49*, 2017, pp 265-270.
13. Li, H. D.; Feng, C. D.; Yao, W. L. *MaterialLetter*.2004, 58, 1194.
14. Xu, Q.; Chen, M.; Chen, W.; Liu, H. X.; Kim, B. H.; Ahn, B.-K. *ActaMaterialia*. 2008, 56, 642.
15. Lee, J.-K.; Yi, J. Y.; Hong, K. S. *Journal of Applied Physics*. 2004, 96, 1174.
16. Yasuda, N.; Konda, J. *Applied Physics Letters*. 1993, 62, 535.