

PACS numbers: 68.37.Hk, 77.22.Ch, 77.84.Dy, 81.15.Rs, 81.20.Fw, 81.40.Rs, 84.40.-x

## Нанорозмірні нелінійні матеріали на основі $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$

О. М. Суслів, Д. О. Дурилін, О. В. Овчар, А. Г. Білоус, В. Јансар\*

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,  
просп. Акад. Палладіна, 32/34,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*  
*\*Institut "Jožef Stefan",  
Jamova cesta, 39,  
1000 Ljubljana, Slovenija*

Одержано низку композиційних матеріалів на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  з різним вмістом Mg-вмісних домішок ( $\text{MgO}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ). Досліджено їх фазовий склад, діелектричні та нелінійні властивості. На основі композитного матеріалу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$  (1 мас.%) золь-гель-методом синтезовано тонкі плівки на підложках з полікристалічного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Досліджено фазовий склад, мікроструктуру та вплив умов термооброблення на якість плівок.

Composite materials based on  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  solid solution with different contents of Mg-containing impurities ( $\text{MgO}$  and  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ) are fabricated. Their phase composition, dielectric and nonlinear properties are investigated. Composite thin films based on  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$  (1 wt.%) are synthesized by the sol-gel technique on substrates of polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Phase composition, microstructure and effect of heat-treatment conditions on the quality of films are studied.

Получен ряд композиционных материалов на основе твёрдого раствора  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  с различным содержанием Mg-содержащих примесей ( $\text{MgO}$  и  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ). Исследованы их фазовый состав, диэлектрические и нелинейные свойства. На основе композитного материала  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$  (1 масс.%) золь-гель-методом синтезированы тонкие плёнки на подложках из поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследованы фазовый состав, микроструктура и влияние условий термообработки на качество плёнок.

**Ключові слова:** нелінійні діелектрики, композитні матеріали, золь-гель-синтез, тонкі плівки, мікроструктура.

(Отримано 19 листопада 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Сучасна техніка зв'язку вимагає пошуку нових функціональних матеріалів, зокрема, нелінійних діелектриків, електрофізичні властивості яких змінюються під дією зовнішнього електричного поля. Нелінійні діелектрики знаходять широке застосування при розробці електрокерованих компонентів радіотехніки, конденсаторів, динамічних оперативних запам'ятовувальних пристроїв [1, 2]. Такі матеріали повинні мати високі значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), коефіцієнта нелінійності ( $n_R = \frac{\epsilon(E) - \epsilon(0)}{\epsilon(E)}$ , де  $\epsilon(0)$  та  $\epsilon(E)$  — ве-

личини діелектричної проникності за відсутності та присутності зовнішнього поля відповідно) та низькими значеннями тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta \ll 1$ ). Також варто зазначити, що нелінійні діелектрики часто використовують у вигляді тонких та товстих плівок. Використання плівкових матеріалів дозволяє зменшити розміри готових виробів та значно знизити керівні напруги. Нелінійні діелектрики можуть бути створені на основі сегнетоелектриків та сегнетоелектричних твердих розчинів, серед яких найбільш поширеними останнім часом є тверді розчини титанатів барію–стронцію —  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST). Вони характеризуються високими значеннями  $\epsilon$  та  $n_R$  [1], однак високі значення діелектричних втрат цих матеріалів ( $\text{tg}\delta \cong 10^{-1}$ ), особливо в плівковому вигляді, суттєво обмежують їх застосування. Одним із способів зниження рівня втрат є введення до складу твердого розчину добавок з низькими значеннями  $\text{tg}\delta$  [3]. В літературі відомо багато прикладів одержання композитів на основі BST [4, 5]. Зокрема, суттєвого зниження діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta \cong 10^{-3}$ ) при незначному зниженні коефіцієнта нелінійності ( $n_R \cong 10\text{--}20\%$ ) вдається досягти при введенні до складу твердих розчинів BST різних магнієвмісних добавок, наприклад  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  [6]. Однак більшість представлених у літературі даних відносяться до об'ємних керамічних матеріалів. Значно менше інформації представлено щодо одержання та властивості композитних плівок з нелійними діелектричними властивостями. Також варто відмітити, що більшість таких плівок одержано фізичними методами (імпульсне лазерне напорошення, магнетронне напорошення) [7–9]. В той час як тонкі плівки, одержані, наприклад, з використання золь–гель-методи, є набагато дешевшими і тим самим перспективними для використання.

Тому метою даної роботи був пошук оптимального складу композитних матеріалів з високими значеннями коефіцієнта нелінійності та низькими діелектричними втратами на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  та магнієвмісних добавок, а також одержання золь–гель-методом (метода Печіні [10]) тонких нелінійних композитних

плівок з низьким рівнем діелектричних втрат у широкому частотному діапазоні.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кераміку  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  та композити на її основі одержували твердофазною методою. Як вихідні реагенти використовували  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  марки «ос.ч»,  $\text{TiO}_2$  «Cerac» 99,9%,  $\text{MgO}$  «Cerac» 99,95%. Спершу окремо синтезували  $\text{BaTiO}_3$  та  $\text{SrTiO}_3$ . Для цього змішували відповідні кількості  $\text{TiO}_2$  з  $\text{BaCO}_3$  та  $\text{SrCO}_3$  в планетарному млині в середовищі бідистильованої води. Одержану шихту висушували, формували в брикети та прожарювали при  $1200^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Твердий розчин  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  та композити на його основі одержували безпосередньо при спіканні. Для цього суміш  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  та магнієвмісних добавок у необхідних мольних та масових співвідношеннях змішували за допомогою планетарного млина в середовищі бідистильованої води, висушували, пресували в заготовки циліндричної форми та спікали в інтервалі температур  $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$  протягом 4–8 годин. Для одержання композитних плівок  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1$  мас.%.  $\text{MgO}$  золь-гель-методом як реагенти було використано лимонну кислоту ( $\text{H}_3\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) кваліфікації «х.ч», етиленгліколь (EG), «льодяну» оцтову кислоту кваліфікації «х.ч»  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  марки «ос.ч»,  $\text{MgO}$  «Cerac» 99,95%, 75% розчин титан (IV) ацетилацетонату в ізопропанолі. В полімерний гель, одержаний внаслідок реакції поліконденсації лимонної кислоти та етиленгліколю, вводили розчин титан (IV) ацетилацетонату в ізопропанолі, розчини ацетатів  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , попередньо одержані розчиненням  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  та  $\text{MgO}$  в льодяній оцтовій кислоті. Одержаний полімерний розчин перемішували протягом 3 годин та використовували для нанесення плівок. Нанесення виконували за допомогою спіркоатера (3000–4000 об/с) на поліровані підкладки з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (полікору) товщиною 1 мм, що були попередньо витримані в суміші сірчаної кислоти з перекисом водню, промиті бідистильованою водою та висушені. Попередню термообробку плівок виконували двома шляхами. В першому випадку нанесені плівки повільно висушували при  $200^\circ\text{C}$  протягом 1 години, потім прожарювали при  $500^\circ\text{C}$  та  $600^\circ\text{C}$  протягом 2–3 годин. В другому випадку підкладку з щойно нанесеною плівкою одразу ж поміщали на розігріту поверхню електричної плитки ( $\cong 500^\circ\text{C}$ ) і витримували 30 хв. Після цього плівки, одержані обома способами, прожарювали в інтервалі температур  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  протягом 2 годин.

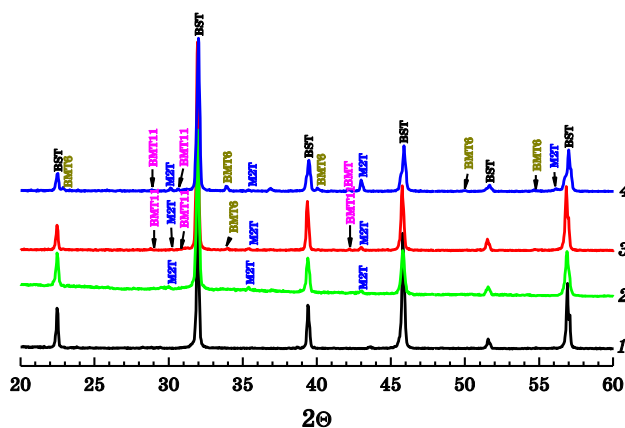
Фазовий склад синтезованих матеріалів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення). Мікроструктуру одержаних плівок досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа (JXA 840A,

JEOL, Токуо, Япон).

Вимірювання діелектричних характеристик об'ємних матеріалів ( $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ) виконували за допомогою вимірювача добротності Tesla BM 560, а також імпедансометра Solartron SL 1260 A (Solartron Analytical, UK). Нелінійні характеристики кераміки вивчали за допомогою установки на базі вимірювача добротності Tesla BM 560 і джерела постійного струму високої напруги ВС-22.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

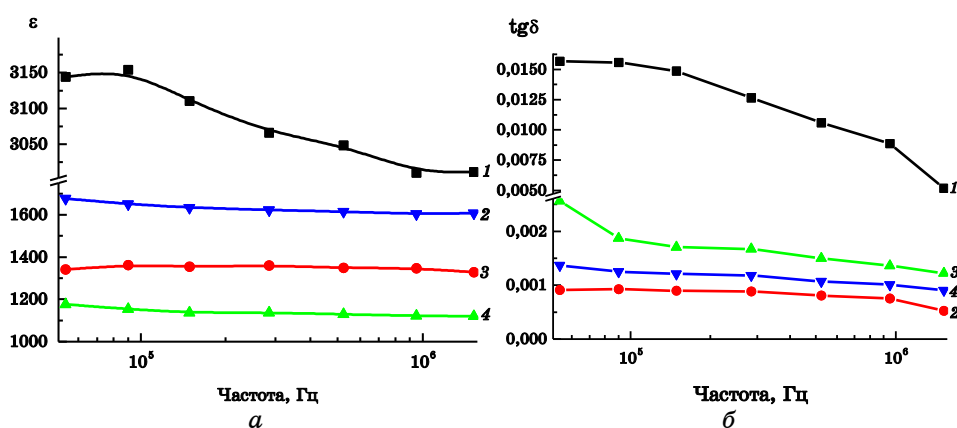
Результати рентгенофазового аналізу (РФА) показали (рис. 1), що введені до складу композита на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  добавки оксиду магнію  $\text{MgO}$  в кількості 1 та 5 мас.%, а також  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  в кількості 20 мас.% в усіх випадках взаємодіють з твердим розчином  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  з утворенням нових кристалічних фаз. При введенні оксиду магнію в кількості 1 мас.% утворюється кристалічна фаза ортотитанату магнію —  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (рис. 1, крива 3). У випадку збільшення концентрації оксиду магнію (до 5 мас.%), в композиті відбувається утворення інших додаткових фаз:  $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  (рис. 1, крива 2). Крім того, на основі даних РФА, було показано, що введення до складу композита на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  20 мас.% ортотитанату магнію  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  також призводить до появи додаткових фаз  $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  (рис. 1, крива 4). Таким чином, можна припустити, що утворення  $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  відбувається за участю  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  як проміжної фази. Також, в ході виконання



**Рис. 1.** Рентгенограми кераміки складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  (1),  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  + 1 мас.%  $\text{MgO}$  (2),  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  + 5 мас.%  $\text{MgO}$  (3),  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  + 20 мас.%  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (4). BST —  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ , M2T —  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , BMT11 —  $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ , BMT6 —  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

досліджень, було показано, що при введенні магнієвмісних добавок спостерігалось зниження температури спікання кераміки.

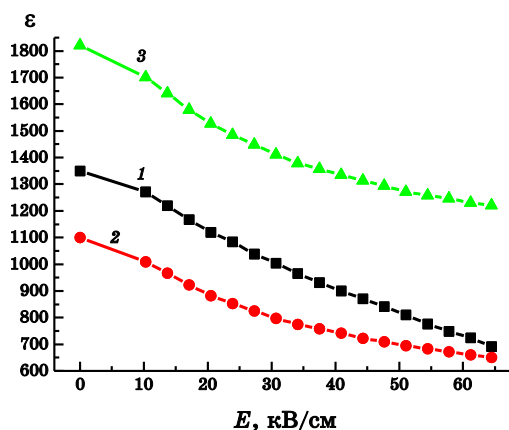
Результати вимірювань електрофізичних властивостей одержаних композиційних матеріалів показали значне зниження діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та тангенса кута діелектричних втрат ( $tg\delta$ ) при введенні магнієвмісних добавок. При введенні  $MgO$  в кількості 1 мас.%, спостерігалось зниження діелектричної проникності до 1820, у випадку 5 мас.% — до 1350 (рис. 2, а, таблиця). Також встановлено, що всі композитні керамічні матеріали демонструють значно нижчий рівень діелектричних втрат (два порядки величини, рис. 2, б, таблиця) в порівнянні з матеріалом на основі індивідуального  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ . Кераміку з найнижчими діелектричними втратами одержано у випадку введення 1 мас.%  $MgO$ , коли як додаткова фаза утворюється лише ортотитанат магнію. Однак, при введенні



**Рис. 2.** Частотні залежності діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат для  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  (1),  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 1$  мас.%  $MgO$  (2),  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 5$  мас.%  $MgO$  (3),  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 20$  мас.%  $Mg_2TiO_4$  (4).

**ТАБЛИЦЯ.** Електрофізичні властивості  $Mg$ -вмісних композитних матеріалів на основі  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ .

№	Склад	$T_{спк.},$ °C/ГОД.	$\epsilon_1$ МГц	$tg\delta_1$ МГц	$\Delta\eta_R, \%$ ( $E, kV/cm$ )
1	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	1500/4	3000	$9,5 \cdot 10^{-3}$	—
2	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 1\% MgO$	1450/4	1820	$7,5 \cdot 10^{-4}$	61 (70)
3	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 1\% MgO$	1425/4	1350	$1,2 \cdot 10^{-3}$	53 (60)
4	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 + 20\% Mg_2TiO_4$	1425/4	1100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	58 (60)

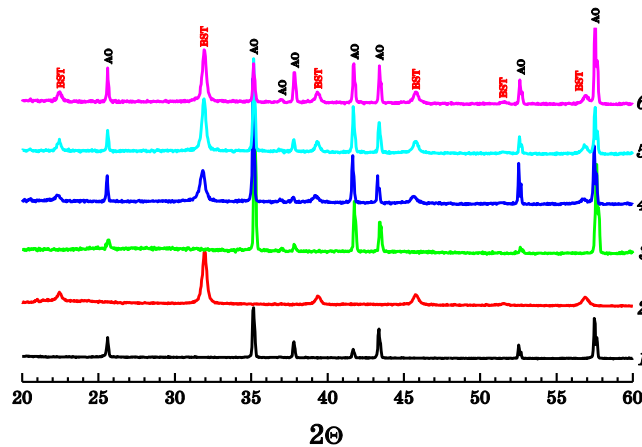


**Рис. 3.** Залежності діелектричної проникності від прикладеного електричного поля зміщення для  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас.}\% \text{ MgO}$  (1),  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 5 \text{ мас.}\% \text{ MgO}$  (2),  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 20 \text{ мас.}\% \text{ Mg}_2\text{TiO}_4$  (3).

більшої кількості оксиду магнію (5 мас.%) або безпосередньо ортотитанату магнію (20 мас.%), зниження діелектричних втрат  $\epsilon$  менш значним (таблиця), що може бути пов'язано з наявністю інших додаткових фаз ( $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ ,  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ ). Таким чином, можна припустити, що саме ортотитанат магнію призводить до значного зниження діелектричної проникності та діелектричних втрат.

Результати вимірювань нелінійних властивостей показали, що введення Mg-вмісних добавок призводить до зниження коефіцієнта нелінійності (рис. 3, таблиця). Варто зазначити, що кераміка без додавання добавок характеризується високою пористістю, що не дозволило виконати вимірювання її нелінійних властивостей: при прикладенні електричного поля відносно невисокої напруженості (5–10 кВ/см) спостерігався пробій зразків. Для композитних матеріалів пробій спостерігався при значно вищій напруженості прикладеного електричного поля (65–70 кВ/см). Найвищі значення коефіцієнта нелінійності виявлено в композиті, одержаного при додаванні 1 мас.% MgO. Серед усіх досліджуваних матеріалів саме для цього композита виявлено найбільш оптимальне поєднання відносно високого значення коефіцієнта нелінійності та відносно низьких діелектричних втрат у радіочастотному діапазоні.

На основі складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  з добавкою 1 мас.% MgO було одержано низку плівок. За результатами РФА утворення кристалічної фази плівок починається за температури не нижче за 600°C (рис. 4). При підвищенні температури термообробки спостерігається зростання відносної інтенсивності піків плівкової фази відносно піків підкладки (рис. 4, криві 4–6), що свідчить про зростання кристалічності плівки. Додаткової кристалічної фази  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  виявлено не



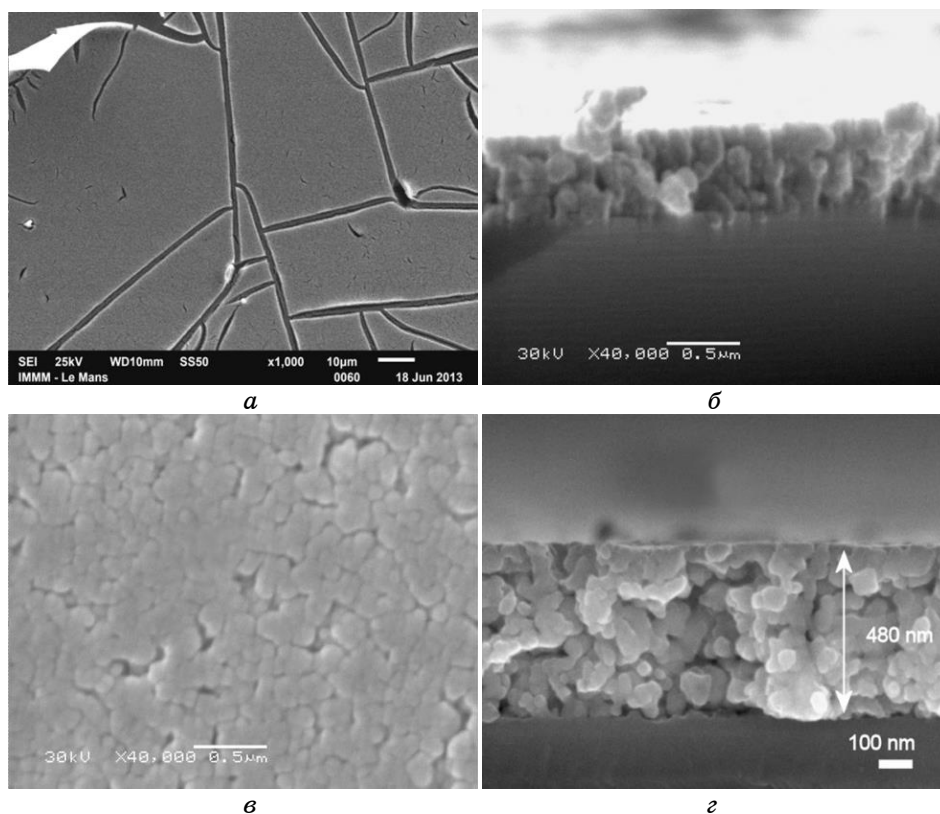
**Рис. 4.** Рентгенограми підложжя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (АО, крива 1), синтезованого при  $900^\circ\text{C}$  порошку  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1$  мас. %  $\text{MgO}$  (BST, крива 2), а також плівок  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1$  мас. %  $\text{MgO}$  після  $540^\circ\text{C}$  (3),  $600^\circ\text{C}$  (4),  $900^\circ\text{C}$  (5) та  $1000^\circ\text{C}$  (6).

було.

Нами досліджувався вплив умов висушування та термообробки плівок на їх якість. Для цього виконували попередню термообробку нанесених плівок двома способами: повільне висушування з поступовим підвищенням температури від  $200^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  та швидке прожарювання (термоудар), коли підкладку з щойно нанесеною плівкою розміщували на розігрітій ( $\cong 500^\circ\text{C}$ ) поверхні електроплитки. На основі результатів дослідження плівок методом сканівної електронної мікроскопії (рис. 5) показано, що плівки, одержані при повільному висушуванні з наступним прожарюванням, характеризуються наявністю значної кількості різноманітних дефектів, таких як тріщини, пори, відшарування плівки від підкладки. (рис. 5, а, б). Плівки, одержані при термоударі, характеризуються значно нижчою пористістю та меншою кількістю тріщин. Крім того практично не спостерігається відшарування плівки від підкладки (рис. 5, в, г). Товщина всіх одержаних плівок  $\cong 450\text{--}500$  нм, однак плівки, одержані після повільного висушування, характеризуються значною нерівномірністю товщини по площі плівки (рис. 5, б).

#### 4. ВИСНОВКИ

Одержано низку керамічних матеріалів на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  та його композитів з додаванням 1,5 мас. %  $\text{MgO}$  і 20 мас. %  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Показано, що магнієві добавки взаємодіють з основною фазою  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  з утворенням інших кристалічних



**Рис. 5.** СЕМ-зображення поверхні (а) та зламу (б) плівок складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1$  мас. %  $\text{MgO}$ , одержаних при повільному висушуванні (а, б) та після термоудару (в, г).

фаз. При додаванні 1 мас. %  $\text{MgO}$  утворюється додаткова фаза  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ; при збільшенні кількості  $\text{MgO}$  до 5 мас. %, а при додаванні 20 мас. %  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  утворюються додаткові фази  $\text{Ba}_2\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

Введення  $\text{MgO}$  призводить до зниження діелектричної проникності керамічного матеріалу від 3000 для твердого розчину BST без домішок до 1820 та 1350 при додаванні 1 і 5 мас. % відповідно та до значного зниження діелектричних втрат (на два порядки величини).

На основі композитного матеріалу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$  (1 мас. %) золь-гель-методом синтезовано тонкі плівки на підкладках з полікристалічного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Досліджено фазовий склад, мікроструктуру та вплив умов одержання на якість плівок. Показано, що використання термоудару сприяє вищій щільності та однорідності плівок, в той час як при повільному та поступовому висушуванні перед тер-



мообробкою, плівки одержуються зі значною кількістю дефектів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, and N. Setter, *J. Electroceram.*, **11**, Nos. 1–2: 5 (2003).
2. M. T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication* (Oxford: Elsevier Science: 2008).
3. A. I. Dedyk, E. A. Nenasheva, A. D. Kanareykin, Ju. V. Pavlova, O. V. Sinjukova, and S. F. Karmanenko, *J. Electroceram.*, **17**, No. 2: 433 (2006).
4. S.-G. Lee, *Journal of the Korean Physical Society*, **41**, No. 1: 129 (2002).
5. T. Shimada, K. Kura, and S. Ohtsuki, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, Isss. 10–11: 2017 (2006).
6. E. A. Nenasheva, A. D. Kanareykin, N. F. Kartenko, A. I. Dedyk, and S. F. Karmanenko, *J. Electroceram.*, **13**, No. 1: 235 (2004).
7. H.-S. Kim, T.-S. Hyun, H.-G. Kim, T.-S. Yun, J.-Ch. Lee, and I.-D. Kim, *J. Electroceram.*, **18**, Isss. 3–4: 305 (2007).
8. J. S. Horwitz, W. Chang, W. Kim, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, and D. B. Chrissey, *J. Electroceram.*, **4**, Nos. 2–3: 357 (2000).
9. M.-Sh. Tsai, Sh.-Ch. Sun, and T.-Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, No. 2: 351 (1999).
10. M. Kakihana, *J. Sol–Gel Science Technology*, **6**, No. 1: 7 (1996).