

УДК 546.431'824'814

О.М.Суслов, Д.О.Дурилін, О.В.Овчар, В.В.Трачевський, В.Бовтун, М.Кемпа, А.Г.Білоус
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$,
ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Одержано наночастки та плівкові матеріали на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BZT) з використанням золь-гель технології. Досліджено процеси, що відбуваються при формуванні золь-гель розчинів, запропоновано моделі будови координаційних полімерів, які при цьому утворюються. Показано, що тверді розчини BZT як в порошковому, так і в плівковому вигляді утворюються в одну стадію при відносно низьких температурах. Плівки BZT ($0.3 \leq x \leq 0.5$) у НВЧ-діапазоні (14 ГГц) демонстрували діелектричну проникність в межах $\epsilon = 200-500$ та діелектричні втрати $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

ВСТУП. Розвиток сучасної техніки зв'язку вимагає пошуку нових функціональних матеріалів, зокрема нелінійних діелектриків, електрофізичні властивості яких можна змінювати шляхом прикладання зовнішнього електричного поля зміщення [1]. Нелінійні діелектрики знаходять широке застосування при розробці електронних компонентів радіотехніки, конденсаторів зі змінною ємністю, динамічних оперативних запам'ятовуючих пристроїв [1–3]. Такі матеріали повинні мати високі значення діелектричної проникності (ϵ), низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta$) та характеризуватися високим значенням відносного коефіцієнта нелінійності ($n_R = 1 - \epsilon(E)/\epsilon(0)$, де $\epsilon(0)$ та $\epsilon(E)$ — величини діелектричної проникності без і в присутності прикладеного зовнішнього електричного поля) [3]. На сьогоднішній день нелінійні діелектрики розробляють у вигляді об'ємної кераміки, а також товстих і тонких плівок на основі сегнетоелектричних твердих розчинів $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) [2, 3]. Однак об'ємні матеріали на основі твердих розчинів $(Ba,Sr)TiO_3$ характеризуються відносно високими діелектричними втратами в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні ($\text{tg}\delta \approx 10^{-2}-10^{-1}$), при цьому втрати в тонких плівках можуть значно зростати, що суттєво обмежує їх використання в техніці [3].

Відомо, що перспективні нелінійні діелектрики можуть бути розроблені на основі сегнетоелектричних твердих розчинів титанату цирконату барію $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BZT) [4, 5]. У літературі представлено інформацію про можливість

зниження діелектричних втрат у BZT при збільшенні вмісту цирконію в даному твердому розчині [6]. Також автори цієї роботи досліджували релаксаційні властивості (зміщення температури переходу сегнетоелектрик—параелектрик в області високих температур при підвищенні частоти вимірювання) твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, що проявляються в даній системі при $x > 0.2$. Однак більшість існуючих даних про систему $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ відносяться до твердих розчинів з низьким вмістом цирконію ($x \leq 0.2$), а нелінійні та діелектричні властивості матеріалів на основі системи BZT при $x > 0.2$ мало досліджені. Крім того, в літературі недостатньо інформації про отримання плівкових матеріалів на основі BZT золь-гель методами, про формування розчинів для нанесення плівок, мало вивченими є хімічні процеси, що при цьому відбуваються, практично відсутні дані про електрофізичні властивості таких плівок у надвисокочастотному діапазоні.

Мета даної роботи — отримання тонких плівок на основі твердих розчинів BZT з відносно високим вмістом цирконію ($0.3 \leq x \leq 0.5$) золь-гель методом (варіант Печіні), дослідження хімічних перетворень, що протікають під час формування золь-гель розчину для нанесення плівок, фазових перетворень при формуванні твердих розчинів BZT, фазового складу, мікроструктури та електрофізичних характеристик плівок.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості вихідних реагентів використані $BaCO_3$ марки ос.ч., розчини діацетилацетонатдізопропілату

титану (VI) в ізопропанолі, тетрапропілату цирконію (VI) в пропанолі, лимонна кислота (CA, $H_3Cit \cdot H_2O$), етиленгліколь (EG) (х.ч.) і “льодяна” оцтова кислота кваліфікації х.ч. як компонент реакційного середовища. Для формування полімерного гелю лимонну кислоту розчиняли в етиленгліколі у мольному співвідношенні CA:EG = 1:8, суміш спочатку нагрівали до появи жовтого забарвлення (реакція поліконденсації [4]), потім охолоджували до кімнатної температури. Для отримання титанату цирконату барію до гелю полімерної матриці додавали розчини діацетилацетонатдіізопропілату титану (VI) в ізопропанолі, тетрапропілату цирконію (VI) та ацетат барію, одержаний розчиненням карбонату барію в оцтовій кислоті. Легкі компоненти реакційної суміші видаляли випаровуванням з піролізом сухого залишку при 400 °С. Продукти перетворень після прожарювання в інтервалі температур 500–1000 °С були об'єктами подальших досліджень.

Даний гель використовували для отримання тонких плівок, які наносили методом спін-коатінгу на попередньо очищені сірчаною кислотою підкладки з полікристалічного Al_2O_3 . Термообробку плівок проводили двома методами — з малою швидкістю нагріву та термоудар. За першим методом плівки після нанесення висушували при 200 °С, після чого піддавали термообробці при різних температурах зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв. При термоударі свіжонанесену плівку поміщали на розігріту поверхню, при цьому швидкість нагрівання становила 100–500 °С/хв. Термообробку здійснювали при 600 °С протягом 30 хв.

Хімічні процеси, що відбуваються при формуванні полімерних золь-гель розчинів, вивчали методами інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) (Spectrum 100, Perkin-Elmer) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^{13}C Avance 400, Bruker). Отримані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGDТА92 Setaram). Фазовий склад продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4); мікроструктуру порошоків — методом електронної мікроскопії (ТЕМ, SELMI ПЕМ-125К). Діелектричні характеристики плівок у НВЧ-діапазоні встановлювали резонансними методами, описаними в роботі [7].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем відбувається реакція поліконденсації з утворенням по-

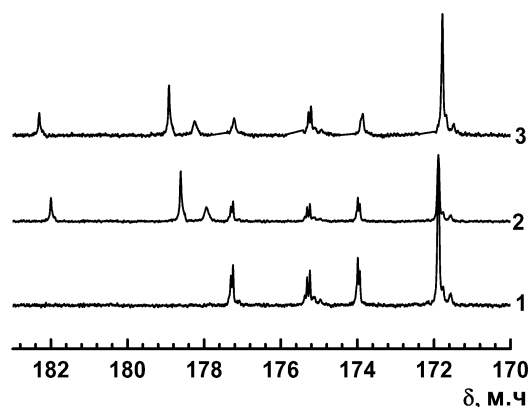


Рис. 1. ЯМР ^{13}C спектри полімерної матриці (1) та продуктів її взаємодії зі сполуками металів: титану (IV) (2) та цирконію (IV) (3).

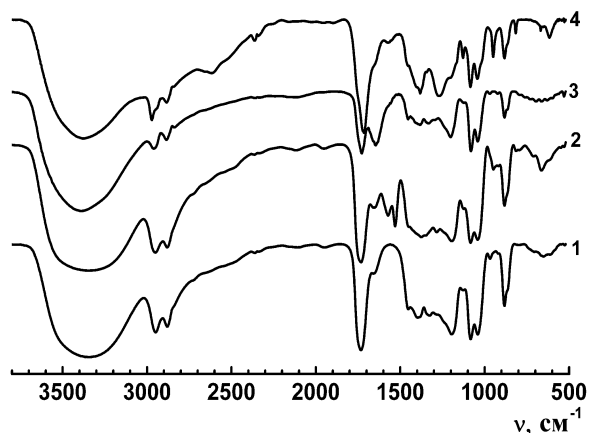


Рис. 2. ІЧ-спектри полімерної матриці до (1) та після введення сполук металів: титану (IV) (2), цирконію (IV) (3) і барію (4).

лімерів трьох типів — двох лінійних полімерів та одного розгалуженого [8, 9]. При введенні в полімерну матрицю сполук титану (IV) та цирконію (IV) на спектрі ЯМР ^{13}C спостерігається зміщення сигналу від четвертинного атома карбону в бік слабкого поля (рис. 1, крива 2), що свідчить про утворення координаційного зв'язку між іонами цирконію і титану та зазначеною карбоксильною групою полімеру. Утворення координаційного полімеру підтверджується також даними ІЧ-спектроскопії: при введенні сполук титану (IV) та цирконію (IV) спостерігаються смуги поглинання при 1605 і 1400 cm^{-1} (ν_{as} (COO-) і ν_s (COO-)), що відповідають системам з валентним коливанням груп COO-, координованих до іонів металів Ti^{4+} та Zr^{4+} (рис. 2, криві 2,3). В той же час введення іонів барію в полімерний гель не при-

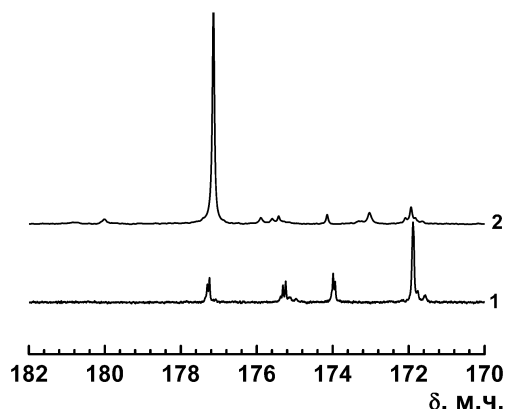


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектри полімерної матриці до (1) та після введення іонів барію (2).

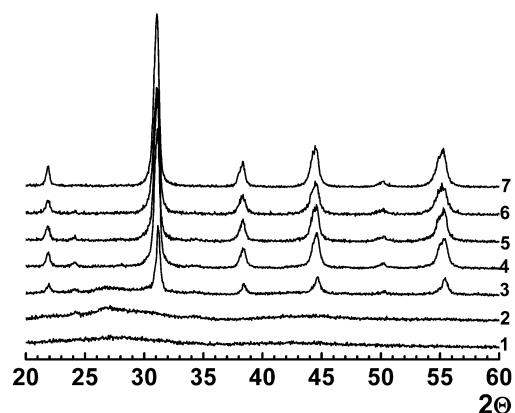
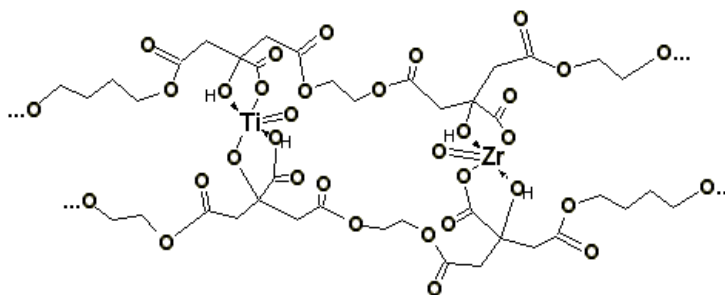
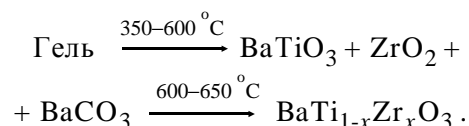


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми порошку $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ після піролізу (1) та прожарювання при 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5), 900 (6), 1000 °C (7).

вело до помітних змін спектру ЯМР ^{13}C полімерної матриці (рис. 3, крива 2) та не відобразилося на ІЧ-спектрах (рис. 2, крива 4), тобто іони барію не беруть участі в утворенні координаційного полімеру, а перебувають у розчині. В результаті можна запропонувати гіпотетичну модель будови координаційного полімеру, що утворюється при формуванні золь-гель розчину:



Отриманий золь-гель розчин упарювали, піддавали спершу піролізу, потім прожарювали при різних температурах та досліджували фазовий склад. Згідно з результатами РФА, утворення твердого розчину ВЗТ починається при температурі 600 °C (рис. 4). Цей процес може бути описаний наступною схемою реакцій:



Одержаний гель використовували для нанесення плівок. Згідно з даними РФА (рис. 5), утворення твердого розчину у плівковому вигляді починається при температурі 600 °C.

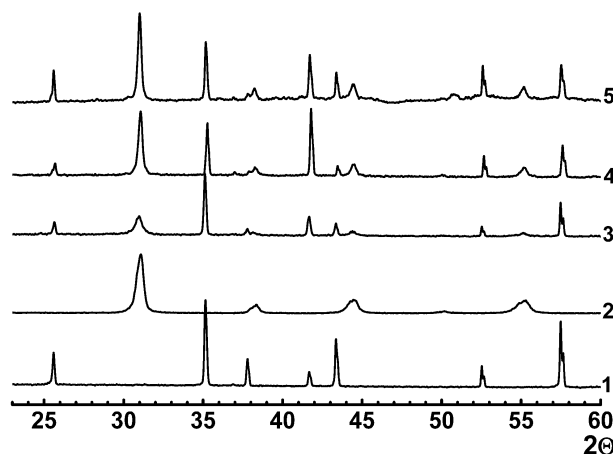


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), золь-гель порошку після прожарювання при 1000 °C (2) і тонкі плівки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.4$), прожарені при 600 (3), 950 (4) і 1100 °C (5).

Досліджено вплив режиму термообробки на щільність плівок. Показано, що після повільної термообробки плівки характеризуються наявністю значної кількості пор та тріщин (рис. 6), в той же час застосування термоудару дозволяє отримувати плівки вищої щільності — з меншою кількістю пор та тріщин. Це може бути пояснено явищем ізотермічної перекристалізації, яке полягає в стрімкій агломерації та зростанні кристалітів твердого розчину при швидкому нагріванні, що сприяє утворенню більш однорідної плівки [10]. Одержані плівки мали товщину 300–450 нм.

Діелектричні властивості плівок ви-

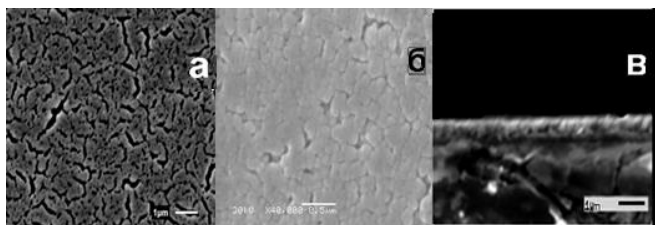


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, отриманих при повільній термообробці (а), з використанням термоудару (б) та зламу плівки (в).

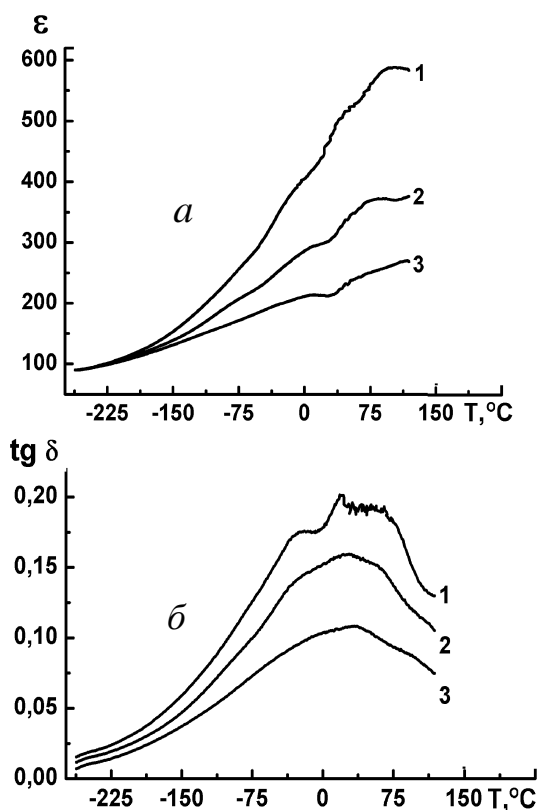


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності (а) й тангенса діелектричних втрат тонких плівок на основі $\text{BaTi}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_3$ (1), $\text{BaTi}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_3$ (2) $\text{BaTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ (3) (б).

вчали в температурному діапазоні 10–400 К на частоті 14,3 ГГц. На рис. 7, а показано, що тонкі плівки на основі твердих розчинів BZT з x 0,3, 0,4 та 0,5 демонструють значення максимумів діелектричної проникності при 80–100 °С, а тангенс діелектричних втрат — в області кімнатної температури (рис. 7, б). Показано, що величина значення діелектричної проникності отриманих плівок досягає 200–500, тангенса ді-

електричних втрат — 10^{-2} – 10^{-1} . В той же час у літературі є відомості, що тонкі плівки подібного хімічного складу демонструють у радіочастотному діапазоні максимум діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат при –95 та –70 °С відповідно [6]. Ці дані свідчать про високий рівень релаксаційних властивостей твердих розчинів, що приводить до зміщення температури, при якій спостерігаються максимуми $\epsilon(T)$ та $\text{tg}\delta(T)$. Це може бути пояснено різницею в розмірах іонів Ti^{4+} та Zr^{4+} [11]. Таку особливість даного типу матеріалів потрібно враховувати при розробці на їх основі сегнетоелектриків та нелінійних діелектриків.

ВИСНОВКИ. Отримано порошки та ряд тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, де x 0,3, 0,4, 0,5, з використанням золь-гель методу (варіант Печіні). Було показано, що при формуванні золь-гель розчину відбувається взаємодія сполук титану (IV), цирконію (IV) та полімерної матриці з утворенням координаційних сполук. Запропоновано гіпотетичну модель будови координаційних сполук, що при цьому утворюються. Виявлено, що іони Ba^{2+} участі в комплексоутворенні не беруть. Показано, що утворення твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ як у плівковому, так і у порошковому вигляді починається при температурі 600 °С і проходить в одну стадію. Досліджено вплив режимів термообробки на мікроструктуру плівок. Показано, що використання термоудару дозволяє отримувати щільні тонкі плівки (товщина 300–450 нм). Вивчено діелектричні властивості плівкових матеріалів у надвисокочастотному діапазоні (14,3 ГГц). Вони демонструють максимум діелектричної проникності при температурах 150–180 °С, максимум тангенса діелектричних втрат — при 20–50 °С. При кімнатній температурі значення діелектричної проникності досягають 200–500, тангенса діелектричних втрат — 10^{-2} – 10^{-1} . Виявлено, що одержані плівкові матеріали характеризуються яскраво вираженими релаксаційними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Получены наночастицы и пленочные материалы на основе твердых растворов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) с использованием золь-гель технологии. Исследованы процессы, происходящие при формировании золь-гель растворов, предложены модели строения образующихся при этом координационных

полимеров. Показано, что твердые растворы BZT и в порошковом, и в пленочном виде образуются в одну стадию при относительно низких температурах. Полученные пленки BZT ($0.3 \geq x \geq 0.5$) в СВЧ-диапазоне (14 ГГц) демонстрировали диэлектрическую проницаемость в области $\epsilon = 200\text{—}500$ и диэлектрические потери $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

SUMMARY. Nanoparticles and thin film materials based on $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) solid solutions with use sol-gel technology have been obtained. The process of sol-gel solutions formation has been investigated. Probable structure of the coordination polymers formed during sol-gel solutions formation has been offered. The solid solutions BZT have been sown to form at relatively low temperatures. Obtained BZT ($0.3 \geq x \geq 0.5$) films demonstrated at microwave frequency range (14 GHz) dielectric permittivity $\epsilon = 200\text{—}500$ and dielectric losses $\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
НАН України, Київ
Інститут фізики Чеської академії наук, Прага

ЛИТЕРАТУРА

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1–2. -P. 5–66.
2. Gao L., Zhai J., Yao X. // J. Ceram. Int. -2008. -**34**, № 4. -P. 1023–1026.
3. Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 6–7. -P. 2655.
4. Bera J., Routh S.K. // J. Mater. Lett. -2005. -**59**, № 1. -P. 135–138.
5. Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 12. -P. 8085.
6. Dixit A., Majumder S.B., Katiyar R.S. // J. Mater. Science. -2006. -**41**, № 10. -P. 87–96.
7. Rui-hong Liang, Xian-lin Dong, Ying Chen et al. // J. Ceram. Int. -2007. -**33**, № 6. -P. 957–961.
8. Сулов О.М., Кобилянська С.Д., Трачевський В.В., Білоус А.Г. // Укр. хім. журн. -2014. -**80**, № 9. -С. 21–25.
9. Kakihana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**, № 1. -P. 7–55.
10. Фридрихзберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
11. Сулов А.Н., Дурилин Д.А., Овчар О.В. и др. // Неорг. матер. -2014. -**50**, № 11. -С. 1216–1221.

Надійшла 09.02.2015