

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

СУСЛОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 546.05+546.42'43'46'824'831+548.736.442.6+621.37'39

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНИХ ТА  
ПЛІВКОВИХ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ:**

**$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ТА  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Білоус Анатолій Григорович

доктор хімічних наук, професор,

академік НАН України

Київ – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ .....	5
ВСТУП .....	6
<b>РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ</b>	
<b>Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ТА AgNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....</b>	<b>12</b>
1.1 Сегнетоелектрики та нелінійні діелектрики зі структурою перовськіту .	12
1.2. Титанат стронцію та тверді розчини Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	18
1.2.1 Структурні особливості титанату стронцію та твердих розчинів Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	18
1.2.2 Твердофазний метод синтезу.....	19
1.2.3 «М'які» методи синтезу. ....	22
1.2.4 Методи отримання плівкових матеріалів. ....	24
1.2.5 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	27
1.2.6 Композитні матеріали на основі твердих розчинів Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	28
1.3 Цирконат барію та тверді розчини BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . ....	28
1.3.1 Твердофазний метод синтезу твердих розчинів BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	29
1.3.2 «М'які» методи синтезу твердих розчинів BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	30
1.3.3 Методи отримання плівкових матеріалів на основі твердих розчинів BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	30
1.3.4 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	30
1.4 Ніобат аргентуму, танталат аргентуму та тверді розчини AgNb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . 33	33
1.4.1 Структурні особливості твердих розчинів AgNb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . ....	34
1.4.2 Твердофазний метод синтезу твердих розчинів AgNb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	36
1.4.3 «М'які» методи синтезу .....	38
1.4.4 Отримання плівкових матеріалів на основі твердих розчинів AgNb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	39
1.4.5 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів AgNb <sub>1-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>3</sub> .....	40

Висновки до розділу 1 .....	41
<b>РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ..</b>	<b>43</b>
2.1 Вихідні реагенти .....	43
2.2 Методи синтезу .....	44
2.3. Методи дослідження та аналізу .....	50
<b>РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ <math>Ba_{1-x}Sr_xTiO_3</math> З КОМПЛЕКСНИМИ МАГНІЄВМІСНИМИ ДОМІШКАМИ .....</b>	<b>56</b>
3.1 Фазовий склад та мікроструктура об'ємних матеріалів на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з різними магнієвмісними домішками .....	56
3.2 Хімічні процеси при формуванні гелів для отримання твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ золь-гель методом .....	60
3.3 Отримання наночасток на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ + 1 % MgO золь-гель методом .....	68
3.4 Отримання тонких плівок на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ + 1 мас. % MgO .....	70
3.5 Отримання товстих плівок на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .+1 мас % MgO методом tape-casting .....	72
3.6 Електрофізичні характеристики керамічних композитних матеріалів на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , з магнієвмісними добавками, отриманих твердофазним методом. ....	75
3.7 Електрофізичні властивості тонких плівок на основі складів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ +1мас. % MgO .....	79
3.8 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ + 1мас.% MgO .....	82
Висновки до розділу 3 .....	83
<b>РОЗДІЛ 4 ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ <math>BaTi_{1-x}Zr_xO_3</math> (BZT) .....</b>	<b>85</b>
4.1. Фазові перетворення при отриманні твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ методом твердофазного синтезу .....	85
4.2 Отримання твердих розчинів BZT методом послідовного осадження ....	90
4.3 Синтез наночасток на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ золь-гель методом .....	93

4.4 Кераміка на основі наночасток, синтезованих золь-гель методом.....	98
4.5. Одержання тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ золь-гель методом.....	99
4.6. Одержання товстих плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ методом tape-casting.....	101
4.7. Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .....	103
4.8 Електрофізичні властивості тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .....	110
4.9 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі твердого розчину $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ .....	111
4.10 Порівняння електрофізичних властивостей кераміки, тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .....	112
Висновки до розділу 4.....	113
<b>РОЗДІЛ 5 ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ <math>\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3</math> (ANT).....</b>	<b>116</b>
5.1 Синтез $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ твердофазним методом.....	116
5.2 Вплив легкоплавких добавок $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ та $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ на фазовий склад та мікроструктуру керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .....	120
5.3 Синтез наночасток $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь-гель методом.....	122
5.4. Отримання тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ золь-гель методом.....	128
5.5 Отримання товстих плівок $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом tape-casting.....	133
5.6 Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .....	135
5.7 Електрофізичні властивості тонких плівок $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .....	140
5.8 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .....	141
Висновки до розділу 5.....	142
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>144</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>146</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- КЧ – координаційне число
- РФА – рентгенофазовий аналіз
- $T_{\text{син}}$  – температура синтезу
- $T_{\text{сп.}}$  – температура спікання
- $T_{\text{C}}$  – температура Кюрі
- $a$  – параметр кристалічної ґратки
- $b$  – параметр кристалічної ґратки
- $c$  – параметр кристалічної ґратки
- $V$  – об'єм елементарної комірки
- СА – лимонна кислота (citric acid)
- EG – етиленгліколь (ethyleneglycole)
- BST –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$
- BSTM1 –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$
- BSTM5 –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 5 \text{ мас. \% MgO}$
- BSTM20 –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 20 \text{ мас. \% Mg}_2\text{TiO}_4$
- BZT –  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$
- ANT –  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$
- $\rho_{\text{E}}$  – ефективна питома густина
- $\rho_{\text{P}}$  – рентгенівська питома густина
- SEM – скануюча електронна мікроскопія (scanning electron microscopy)
- EDX – енергодисперсійний рентгенівський аналіз (energy-dispersive x-ray spectroscopy)
- TEM – просвічуюча електронна мікроскопія (transmission electron microscopy)

## ВСТУП

### Актуальність теми

Сучасна техніка бездротового зв'язку та радіолокації потребує розробки нових діелектричних матеріалів, які можуть бути використані в радіочастотному та надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні. Такі діелектрики повинні поєднувати в собі високу діелектричну проникність ( $\epsilon$ ), низькі діелектричні втрати ( $\text{tg } \delta$ ) і високу термостабільність електрофізичних параметрів. В той же час, існує необхідність керувати величиною  $\epsilon$  в матеріалі за допомогою прикладеної до нього електричної напруги. Такий тип керування може бути реалізований в так званих “нелінійних” діелектриках з високою залежністю параметрів від величини прикладеного поля. На сьогодні, як нелінійні матеріали в радіочастотному та НВЧ діапазоні найчастіше використовують тверді розчини  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST), які кристалізуються в структурі перовськіту. Проте, титанати барію-стронцію, незважаючи на високі значення коефіцієнту нелінійності при кімнатній температурі, зазвичай демонструють високі діелектричні втрати, що обмежує їх застосування. Тому проблема розробки нових, або покращення властивостей уже відомих нелінійних діелектриків залишається досить актуальною.

Відомо, що в матеріалах на основі BST рівень діелектричних втрат може бути знижено за рахунок введення в їх склад домішок, зокрема, магнієвмісних:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , які характеризуються низькими діелектричними втратами. Відомо також, що нелінійні діелектричні властивості можуть проявлятися в деяких інших твердих розчинах, наприклад, титанатах-цирконатах барію –  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (BZT) та ніобатах-танталатах аргентуму –  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  (ANT). Проте, переважна більшість інформації про тверді розчини BZT відноситься до складів з низьким вмістом цирконію, тоді як при збільшенні його вмісту слід очікувати зниження діелектричних втрат. Також в літературі обмежена інформація про тверді розчини ANT, що в значній мірі пов'язано зі складністю їх отримання. Варто зазначити, що переважна більшість інформації про

матеріали на основі твердих розчинів BST, BZT та ANT відносяться до матеріалів у вигляді об'ємної кераміки, і відносно мало уваги приділено плівковим матеріалам. Однак, при розробці електронних компонентів систем зв'язку спостерігається тенденція переходу від об'ємних керамічних матеріалів до тонких плівок. Використання нелінійних діелектриків в плівковому вигляді є дозволяє значно зменшити розміри кінцевих виробів та знизити керуючі напруги, знизити витрати матеріалів при їх виготовленні.

Плівки нелінійних матеріалів можуть бути отримані фізичними (радіочастотного магнетронного напилення, лазерного імпульсного напилення та ін..) або хімічними методами Хімічні методи нанесення тонких і товстих плівок (spin coating, tape casting) відрізняються простотою, не вимагають складного та дорогого обладнання і забезпечують стехіометричний склад плівок.

Тому актуальною задачею є синтез об'ємних та плівкових нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  зі структурою перовськіту методами твердофазного та золь-гель синтезу, з використанням методів spin coating для нанесення тонких та tape casting для нанесення товстих плівок, і дослідження електрофізичних властивостей даних матеріалів в радіочастотному та НВЧ діапазонах.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: договір № 4.10.9.3 “Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення нових діелектричних та нелінійних НВЧ матеріалів на основі наноструктурованих оксидних систем” (2010-2014 рр., № державної реєстрації 00110U006063); договір №50 Н “Синтез, структурні особливості та властивості нових гетероструктур на основі складних оксидних систем” (2010-2014 рр., № державної реєстрації 0110U004515); договір № М/328 “Багатофункціональні сегнетоелектричні матеріали на основі  $Ag(Nb,Ta)O_3$ ” (2013-2014 рр., № державної реєстрації 0113U005308); договір № М/572 “Мікрохвильові

нелінійні матеріали, композити та пристрої – 984091” (2012-2013 pp., № державної реєстрації 0112U004930, договір виконувався в рамках проекту SFP 984091 of NATO Science for Peace Program “Microwave Tunable Materials, Composites, and Devices (2011-2014)”).

**Мета та задачі дослідження.** Синтез твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  методами золь-гель та твердофазних реакцій, одержання на основі даних твердих розчинів об'ємних матеріалів, плівок методами spin coating і tape casting, дослідження їх кристалохімічних та електрофізичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Дослідити умови утворення твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням  $MgO$  і  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  при отриманні їх методом твердофазного синтезу;

2. Дослідити умови утворення твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням  $MgO$  і  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  при синтезі золь-гель методами;

3. Одержати плівкові матеріали на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням  $MgO$  і  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  золь-гель методами з використанням методів spin coating та tape casting для нанесення плівок;

4. Дослідити електрофізичні властивості об'ємних і плівкових матеріалів на основі синтезованих твердих розчинів.

*Об'єкти досліджень.* Тверді розчини зі структурою перовськіту  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з домішками  $MgO$  та  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ .

*Предмет досліджень.* Хімічні перетворення, що мають місце при синтезі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з домішками  $MgO$  та  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  методами золь-гель та твердофазного синтезу, фазовий склад, структурні особливості та електрофізичні властивості об'ємних керамічних та плівкових матеріалів на їх основі.



### **Методи дослідження.**

Гравіметричний аналіз - визначення вмісту компонентів у вихідних реагентах.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) та спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР) – вивчення особливостей будови координаційних полімерів при формуванні золь-гель розчинів.

Рентгенофазовий аналіз - вивчення фазового складу об'ємних керамічних та плівкових матеріалів.

Термічний аналіз - вивчення зміни ваги та енергії при нагріванні отриманих матеріалів.

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) - дослідження морфології, форми та розмірів зерен отриманих матеріалів.

Енергодисперсійний рентгенівський аналіз – якісний та кількісний аналіз зерен досліджених зразків.

Резонансні методи – вимірювання електрофізичних характеристик (коефіцієнт нелінійності, діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат) в радіочастотному та НВЧ діапазонах.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше показано, що при отриманні композитів на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  введені магнієвмісні домішки  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  взаємодіють з основною фазою з утворенням додаткових кристалічних фаз,  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ . Вперше досліджено фазові перетворення, що відбуваються при синтезі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Запропоновано схеми реакцій, що відбуваються при синтезі зазначених твердих розчинів. Вперше показано можливість отримання керамічних матеріалів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  твердофазним методом без використання кисневої атмосфери за рахунок введення легкоплавких домішок  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ .

Розроблено золь-гель методики отримання твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Встановлено, що використання золь-гель методів синтезу дозволяє отримувати тверді розчини  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,

$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$   $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  з високим рівнем хімічної однорідності при температурах 600-650 °С в одну стадію.

Встановлено, що застосування термоудару (швидкого нагріву) дозволяє значно підвищити щільність плівкових матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Виявлено відмінності у процесі фазоутворення твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  у вигляді наночасток та товстих і тонких плівок.

Досліджено електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з домішками  $MgO$ ,  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Виявлено високий рівень нелінійних властивостей керамічних матеріалів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з домішками  $MgO$ ,  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в поєднанні з низькими діелектричними втратами.

Досліджено електрофізичні характеристики тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц). Виявлено, що плівкові матеріали на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  характеризувалися при кімнатній температурі нелінійними діелектричними властивостями (коефіцієнт нелінійності 3-5 %). Вперше досліджено електрофізичні властивості тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в надвисокочастотному діапазоні і виявлено високий рівень термостабільності параметрів  $\epsilon$  та  $tg \delta$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено дешеві методи отримання, тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з домішками  $MgO$  і  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , які характеризуються нелінійними діелектричними властивостями та низькими діелектричними втратами. Вказані матеріали можуть бути використані при створенні електрокерованих компонентів техніки зв'язку як для радіочастотного так і для НВЧ діапазону.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задач, аналіз, обговорення отриманих результатів, їх інтерпретація та формулювання висновків виконані

автором спільно з науковим керівником д.х.н., проф., академіком НАН України Білоусом А.Г. Основна частина експериментальної роботи, а також обробка і аналіз результатів виконані безпосередньо автором. Твердофазний синтез здійснено автором спільно з к.х.н., с.н.с. Овчаром О.В. та к.х.н., н.с. Дуриліним Д.О. ЯМР-дослідження проведено спільно з к.х.н., с.н.с. Трачевським В.В (Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України).

**Апробація результатів дисертаційної роботи.** XIII, XIV та XVI міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ 2012, 2013 та 2015); VII<sup>th</sup> scientific international conference in chemistry “Kyiv-Toulouse”, (Kyiv, 2013); XIX Українська конференція з неорганічної хімії (Одеса, 2014); XIV International conference “Electroceramics” (Bucharest, Romania, 2014); Конференція молодих учених Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського (Київ, 2012, 2014, 2015); IV Международная научная конференция НАНСИС (Киев, 2013) International Scientific Conference “Electronics and nanotechnology” ELNANO (Kyiv, 2014).

**Публікації.** За результатами роботи опубліковано 8 статей у фахових виданнях, 8 тез доповідей.

**Структура роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 основних розділів, висновків та списку цитованої літератури (174 найменування). Матеріали дисертації викладено на 163 сторінках, які включають 14 таблиць та 91 рисунок.

## РОЗДІЛ 1.

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ТА $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

#### 1.1 Сегнетоелектрики та нелінійні діелектрики зі структурою перовськіту

Сегнетоелектричні матеріали широко застосовуються в різних областях техніки [1]. Це пов'язано з тим, що ці матеріали характеризуються високими значеннями діелектричної проникності, п'єзоелектричних констант, нелінійними діелектричними властивостями [2], що дозволяє використовувати дані матеріали при виготовленні конденсаторів з високою питомою ємністю, п'єзоелектричних фільтрів і двигунів, в перетворювачах звукових сигналів, при створенні електрорерованих компонентів техніки зв'язку [1, 3].

Особливістю сегнетоелектричних матеріалів є наявність фазового переходу з упорядкованої поляризованої фази нижчої симетрії у неупорядковану з підвищенням симетрії. При фазовому переході відбувається деформація підґраток кристалу, що призводить до зміни симетрії. Результатом такої деформації є виникнення спонтанної поляризації. В області фазового переходу сегнетоелектрики характеризуються аномаліями електрофізичних властивостей. В таких матеріалах при температурах нижче температури фазового переходу виникають спонтанні деформації і знижується симетрія ґратки. При підвищенні температури у сегнетоелектриках відбувається перехід із сегнетоелектричної фази в параелектричну, який супроводжується зникненням спонтанної поляризації і підвищенням симетрії кристала. Температуру фазового переходу називають температурою Кюрі  $T_C$ .

На основі сегнетоелектриків в параелектричному стані при температурах, близьких до температури Кюрі можуть бути розроблені

перспективні нелінійні діелектрики – матеріали, діелектрична проникність яких може бути змінена шляхом прикладання зовнішнього електричного поля (рис.1.1) і з низькими діелектричними втратами [4, 5]. Кількісно нелінійні властивості діелектриків виражають через коефіцієнт не лінійності:

$$\eta_R = \frac{\varepsilon(E) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(E)} \times 100 \% ,$$

де  $\eta_R$  – коефіцієнт нелінійності,

$\varepsilon(E)$  – діелектрична проникність при прикладеному електричному полі з напруженістю  $E$ ,

$\varepsilon(0)$  – діелектрична проникність без прикладеного електричного поля [6-10].

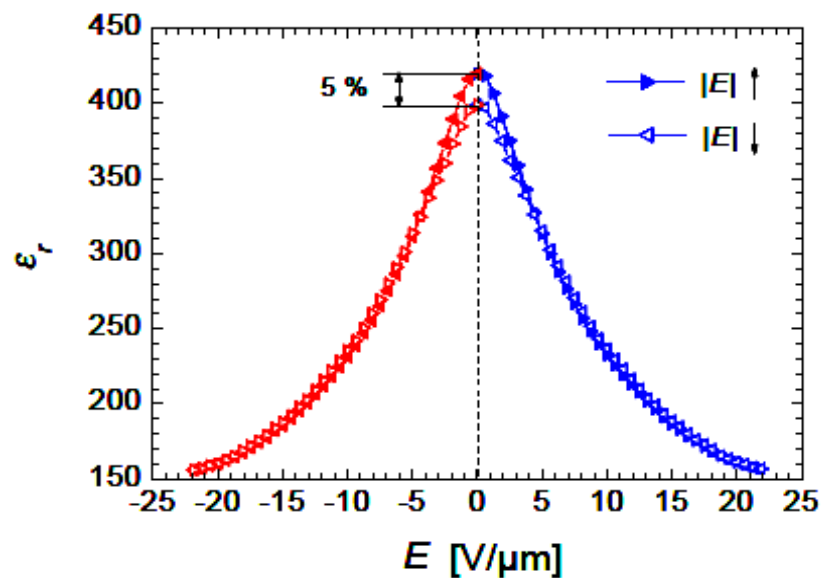


Рисунок 1.1 - Залежність діелектричної проникності від прикладеного електричного поля зміщення на прикладі кераміки складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , виміряна на частоті 1 МГц ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) [3].

Високий рівень нелінійних властивостей при напруженості електричного поля  $10^4$ - $10^5$  В/см демонструють матеріали на основі сегнетоелектриків [10, 11]. Нелінійні діелектрики знаходять застосування при розробці електрокерованих компонентів радіотехніки, конденсаторів,

динамічних оперативних запам'ятовуючих пристроїв [12] та ін. Так, у вигляді кераміки, або монокристалів нелінійні діелектрики широко застосовують при розробці радіо фільтрів [4], варакторів (конденсаторів змінної ємності) [1]. Варто зазначити, що останнім часом в області розробки матеріалів з різноманітними електрофізичними властивостями спостерігається тенденція до переходу від об'ємних (кераміка та монокристали) матеріалів до тонких та тонких плівок. Це справедливо також і для нелінійних діелектриків, адже у випадку товстих плівок дозволяє створювати на їх основі радіоелементи для роботи як в радіочастотному, так і в надвисокочастотному діапазоні при низькій вартості таких елементів [13]. Використання нелінійних діелектриків у вигляді тонких плівок дозволяє зменшити розміри кінцевих виробів і значно знизити керуючі напруги в таких елементах [4]. Такі матеріали повинні володіти високими значеннями коефіцієнта нелінійності ( $\eta_R > 50\%$ ) діелектричної проникності ( $\epsilon > 1000$  для об'ємної кераміки та  $\epsilon > 300$  для тонких плівок), та низькими значеннями тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta < 10^{-2}$ ) [4].

Значна частина сегнетоелектриків та нелінійних діелектриків, на основі яких виготовляється кераміка для практичного застосування, відносяться до структурного типу перовськіту. Даний тип структури був вперше відкритий для мінералу перовськіту – титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$  [14]. На сьогоднішній день сполуки зі структурою перовськіту знаходять застосування в різноманітних областях техніки, що пов'язано з широким набором цінних властивостей: сегнето-, п'єзо-, піро-, нелійними діелектричними властивостями та ін. [4]. Сполуки зі структурою перовськіту мають загальну формулу  $\text{ABX}_3$ . Особливістю будови структури перовськіту є наявність октаедрів, побудованих з аніонів X (найчастіше аніони  $\text{O}^{2-}$ ), октаедри сполучені між собою вершинами, в центрах октаедрів розміщуються катіони В (атоми підгратки В) з координаційним числом 6, в порожнинах між октаедрами - катіони А (атоми підгратки А) з координаційним числом 12 (рис. 1.2 [15]).

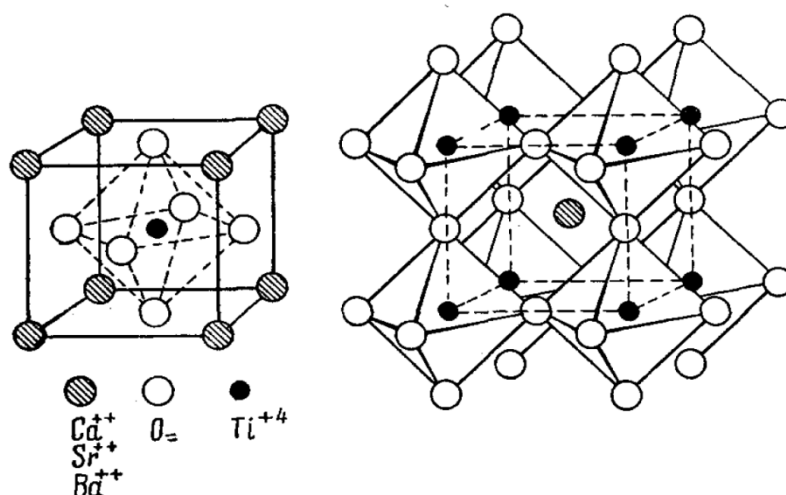


Рисунок 1.2 – Модель будови ідеальної елементарної кристалічної ґратки зі структурою перовськіту  $ABO_3$  на прикладі титанатів лужноземельних елементів [15].

Для стабільного існування перовськітної структури має виконуватися ряд вимог: дотримання співвідношення розмірів атомів для забезпечення щільної упаковки [16], а також умови електронейтральності:

$$\sum_{i=1}^k x_i n_{A(i)} + \sum_{j=1}^l y_j n_{B(j)} + 3n_x = 0$$

Виходячи з йонних радіусів  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$  встановлюють геометричні закономірності будови сполук з загальною формулою  $ABO_3$ . Для цього найчастіше використовують систему йонних радіусів Шеннона [17]. Параметр перовськітної комірки визначається міжатомними відстанями А-О і В-О:

$$2R = 2(R_O + R_B) = 2(R_A + R_O),$$

де  $R_A$ ,  $R_B$  та  $R_O$  – значення йонних радіусів елементів. Для характеристики стійкості структури перовськітних оксидів Гольдшмідтом було введено геометричний фактор стійкості  $t$ :

$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k x_i R_{A(i)}; \quad \bar{R}_B = \sum_{j=1}^l x_j R_{B(j)} \geq 0.41$$

$$t_1 < t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_O)} < t_2$$

де  $t$ ,  $t_1$  та  $t_2$  – фактори толерантності [6].

Геометричний фактор стійкості використовують також для визначення сегнетоактивних катіонів, розміри яких менше розмірів «порожнин» між йонами кисню. Якщо  $t > 1$ , то сегнетоактивним є катіон підгратки В. Це означає, що при переході в сегнетоелектричну фазу катіон В зміщується відносно слабо деформованого кисневого каркасу значно більше, ніж катіон А, в результаті чого виникає спонтанна поляризація. При  $t < 1$  сегнетоактивним вважають йон підгратки А, який в даному випадку зміщується більше, ніж катіон В, і саме це зміщення стає причиною появи спонтанної поляризації [3]. Крім того, значення фактора толерантності пов'язане з симетрією кристалічної ґратки. Так, при  $0.75 < t < 0.9$  сполуки кристалізуються переважно в орторомбічній симетрії [18], при  $t > 1$  – в тетрагональній, у випадку  $1.01 < t < 1.07$  формується кубічна структура [19–21], при  $0.89 < t < 1.01$  відбувається орторомбічна деформація, а при  $t > 1.07$  – гексагональна.

Одним із найвідоміших сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту є титанат барію  $BaTiO_3$ . Титанат барію характеризується рядом фазових переходів при зміні температури, найважливішим з яких є перехід при  $120^\circ\text{C}$ , вище якої він є кубічним з просторовою групою  $Pm\bar{3}m$ , а при охолодженні відбувається перехід до тетрагональної структури з просторовою групою симетрії  $P4mm$  ( $a = 3.99 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.03 \text{ \AA}$ ) (рис. 1.3) [22]. У випадку тетрагональної структури йони  $Ti^{4+}$  зміщуються від центру октаедра у напрямку (001) на відстань  $0.12 \text{ \AA}$  до одного з йонів кисню, а йонів  $Ba^{2+}$  на відстань  $0.06 \text{ \AA}$ . Зміщення йонів  $Ti^{4+}$  від центру октаедра призводить до нерівнозначності зв'язків Ti–O: чотири з них у площині (001) мають довжину  $1.99 \text{ \AA}$ , а зв'язки уздовж полярної осі складають  $1.87$  і  $2.17 \text{ \AA}$ . В результаті



зміщення йонів титану утворюються електричні диполі Ti-O, які є носіями електричних дипольних моментів, що і є однією з причин появи спонтанної поляризації. Вище температури Кюрі сегнетоелектрик переходить в параелектричний стан, в якому зберігаються області з частковою поляризацією. Зміну симетрії титанату барію в точці фазового переходу з кубічної сингонії в тетрагональну проілюстровано на рис. 1.3. При цьому, тетрагональний титанат барію є сегнетоелектриком, кубічний – параелектриком.

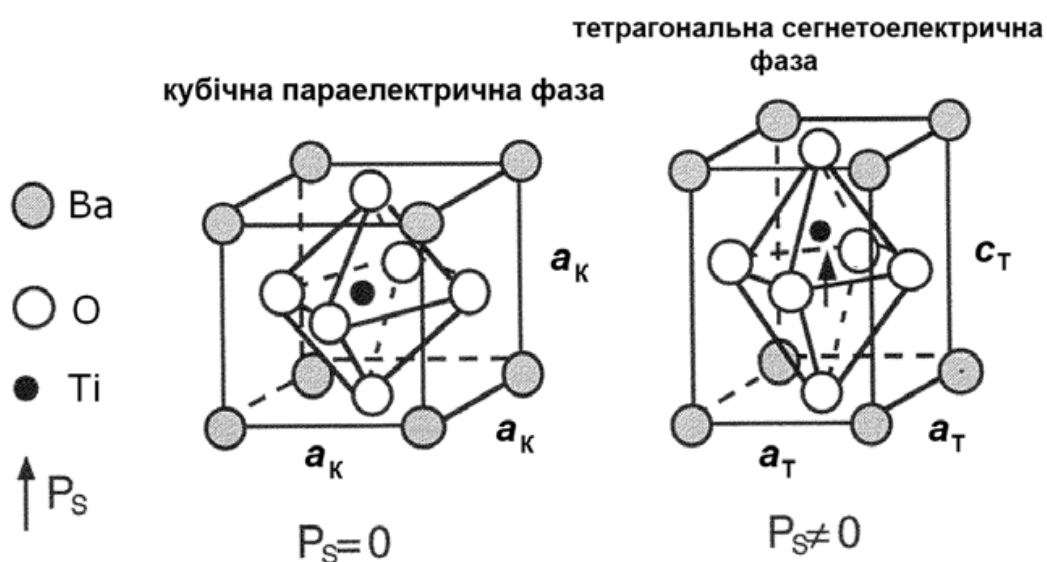


Рисунок 1.3 – Структура перовськіту в кубічній параелектричній і тетрагональній сегнетоелектричній фазах [23, 24]

В області фазових переходів сегнетоелектрики характеризуються значним зростанням діелектричної проникності, а при дещо нижчій температурі спостерігається максимум тангенса кута діелектричних втрат як це показано на прикладі титанату барію (рис.1.4) [25].

Таким чином область температур 120-130 °С для титанату барію є найбільш привабливою з точки зору використання його в якості нелінійного діелектрика. Однак, для багатьох технічних застосувань необхідно мати можливість досягати високих значень коефіцієнта нелінійності при різних

температурах, (найчастіше – при кімнатній температурі), а діелектричні втрати при цьому мають бути низькими.

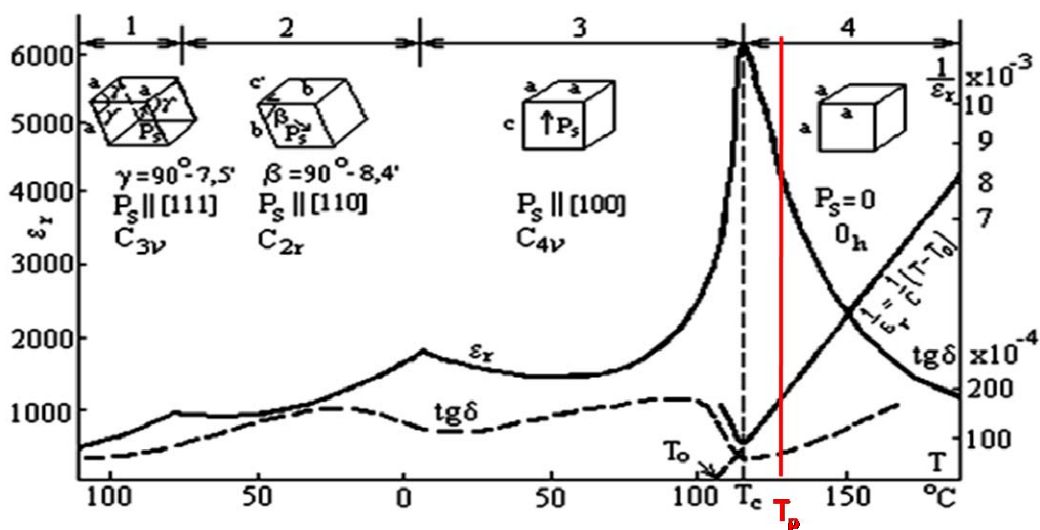


Рисунок 1.4 - Температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат та фазові переходи титанату барію. Частота вимірювань – 1 кГц.

В той же час відомо, що ряд сполук та твердих розчинів зі структурою перовськіту проявляють нелінійні властивості в широкому температурному діапазоні, найбільш цікавими серед яких є тверді розчини на основі титанату барію: титанати барію-стронцію  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , титанати-цирконати барію  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , а також відносно мало вивчені ніобати-танталати аргентуму  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

## 1.2. Титанат стронцію та тверді розчини $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

### 1.2.1 Структурні особливості титанату стронцію та твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Титанат стронцію має структуру перовськіту, в широкому діапазоні температур описується кубічною сингонією, і при кімнатній температурі

характеризується з параметром кристалічної ґратки 3.607 Å. Титанат стронцію з титанатом барію утворюють тверді розчини  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$  у всьому концентраційному діапазоні значень  $x$  та характеризуються статистичним розподілом катіонів підґратки А [26]. При цьому температура фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в матеріалах на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  знаходиться в проміжку температур фазового переходу для титанату барію та титанату стронцію, (між 120 та -265 С) і лінійно змінюється від співвідношення Ва:Sr (рис.1.5).

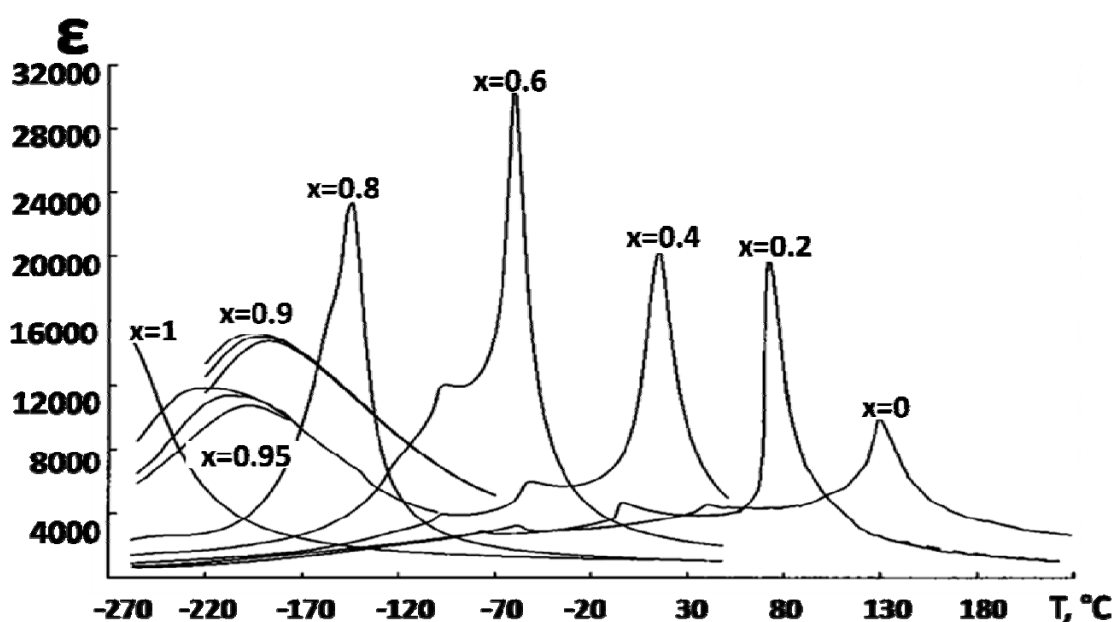


Рисунок 1.5 - Температурні залежності діелектричної проникності для кераміки  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Для складів  $x=0.9$  і  $0.95$  верхня крива відповідає частоті 1 кГц, середня – 10 кГц, нижня – 100 кГц, відповідно. Для всіх решти складів частота вимірювань становить 1 кГц [26].

### 1.2.2 Твердофазний метод синтезу.

Найбільш поширеним способом отримання об'ємних керамічних матеріалів, в тому числі – титанатів барію-стронцію, є метод твердофазного синтезу (МТС), суть якого полягає в прожарюванні суміші вихідних

компонентів у вигляді оксидів або карбонатів. Традиційно для синтезу титанатів барію стронцію використовують  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Температура синтезу складає  $1150 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$  [27]. Порошки титанату барію-стронцію, одержані методом твердофазних реакцій, складаються з високо-агломерованих частинок розміром  $2-5\text{ }\mu\text{m}$  і є неоднорідними за хімічним складом [28]. Оскільки твердофазні реакції відбуваються в точках контакту вихідних матеріалів, то для підвищення швидкості реакції і зниження температури обробки необхідно зменшити розмір частинок цих порошоків. З цією метою використовують механохімічну активацію порошку, збільшуючи час і ефективність помелу суміші вихідних порошоків перед термообробкою, що призводить до зменшення розміру часток та збільшення кількості точок контакту між частинками порошку [29]. Було показано, що у випадку отримання титанату барію твердофазним методом синтезу спочатку відбувається розклад карбонату барію  $\text{BaCO}_3$  з наступним утворенням шару  $\text{BaTiO}_3$  на поверхні контакту (рис.1.6) [30].

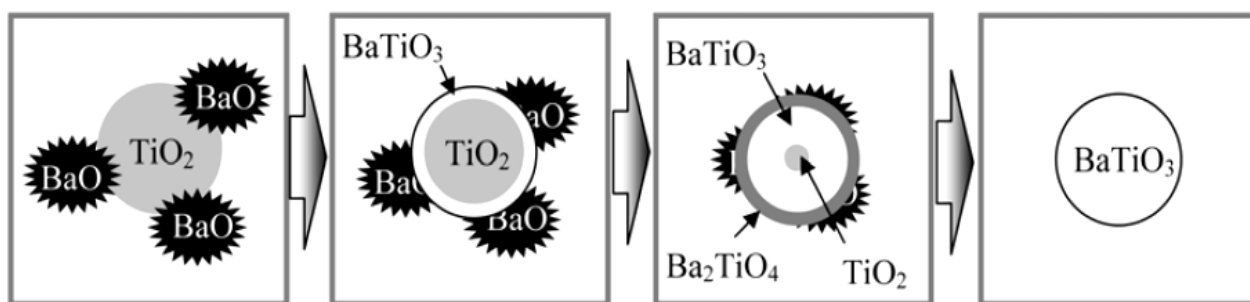
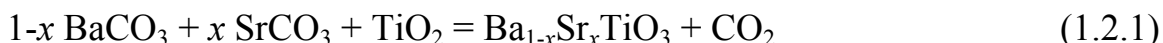


Рисунок 1.6 - Схема взаємодії компонентів при твердо фазному синтезі титанату барію [30]

У зв'язку з надлишком йонів барію, стронцію та кисню в поверхневому шарі, як правило, формується фаза  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ . Після цього в результаті реакції між  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  ( $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ) та  $\text{TiO}_2$  утворюється титанат барію-стронцію  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ . Однак, літературні дані щодо хімічних перетворень, які при цьому відбуваються є суперечливими. Так, в літературі є дані, згідно з якими

утворення твердих розчинів титанату барію-стронцію відбувається в одну стадію [31]:



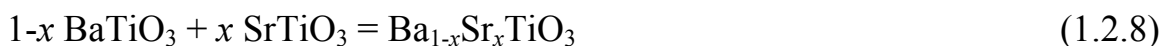
В той же час є відомості про багатостадійний характер утворення титанату барію-стронцію за методом твердофазного синтезу, згідно з якими відбуваються наступні процеси: окреме формування фази титанату барію та утворення ортотитанату барію як додаткової фази [32-33].



Аналогічним чином відбувається утворення титанату стронцію [34]



а однофазний твердий розчин  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  утворюється при взаємодії фаз  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{SrTiO}_3$  при високих температурах (реакція 8).



Ці дані свідчать про можливе утворення проміжних сполук в процесі синтезу, які можуть залишатися в незначних кількостях в кераміці, що є небажаним. Тому при отриманні об'ємних керамічних матеріалів на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  часто проводять в дві стадії: спершу окремо отримують титанати барію та стронцію за реакціями 1.2.2 та 1.2.5, відповідно. На наступному етапі змішують отримані титанати у заданих пропорціях та проводять спікання (реакція 1.2.8) [35]. Як синтез так і спікання при цьому потребують високих температур (1100-1200 °C для синтезу та 1300-1550 °C для спікання) та тривалого часу [36-39]. Перевагами цього методу є простота, можливість використовувати недорогі оксиди та карбонати, легко дотримувати точну стехіометрію синтезованих матеріалів. Проте метод твердофазного синтезу не дозволяє отримати хімічно однорідний продукт, в ряді випадків при спіканні керамічних матеріалів на основі титанатів барію-стронцію спостерігається

відновлення  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$  [40,41]. Твердофазний метод синтезу не дозволяє отримувати плівкові матеріали.

### 1.2.3 «М'які» методи синтезу.

Для вирішення цих проблем використовують так звані «м'які» методи синтезу (різноманітні методи синтезу із розчинів), зокрема золь-гель методи. У випадку титанатів барію-стронцію ефективними методами отримання об'ємних керамічних та плівкових матеріалів зарекомендували себе алкоксидний (напівалкоксидний) [42, 43] та цитратний метод (метод Печіні [44, 45]). Алкоксидний метод полягає в отриманні розчину алкоксидів, або інших солей необхідних металів, гідроліз компонентів з утворенням колоїдного золь-гель розчину, упарювання та прожарювання сухого залишку для одержання наночасток, або нанесення на підкладки для отримання плівок. (рис. 1.7).

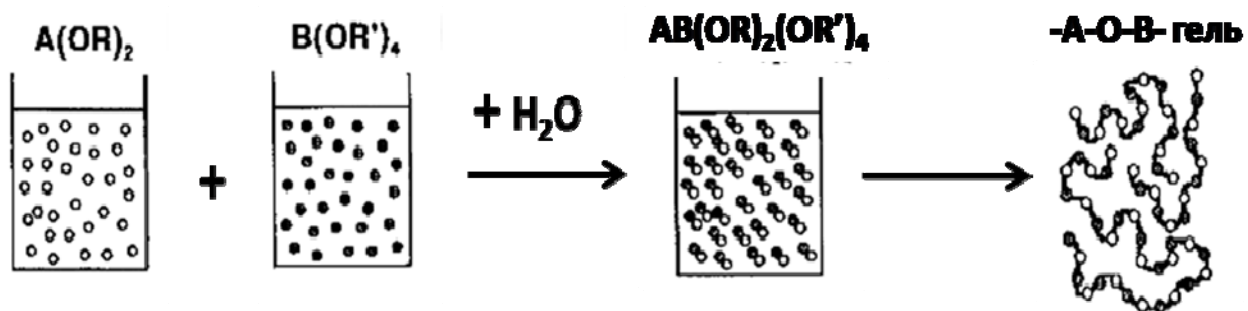


Рисунок 1.7 - Схематичне зображення процесу утворення гелю при алкоксидному варіанті золь-гель синтезу. [45]

Однак, більшість алкоксидів металів є нестійкими до гідролізу, що часто заважає отримувати стабільні розчини. Цю проблему можна вирішити шляхом використання цитратного методу, або методу Печіні.

В основу методу Печіні покладено здатність  $\alpha$ -гідроксокарбонових кислот утворювати комплекси з більшістю катіонів металів [46, 47], а також

можливість вступати в реакцію етерифікації з багатоатомними спиртами з утворенням в'язкого полімерного гелю [48-53]. В якості вихідних компонентів найчастіше використовують лимонну кислоту та етиленгліколь. На першій стадії відбувається утворення цитратних хелатних комплексів металів при рН ~ 6-7 (контроль здійснюють додаванням водного розчину аміаку). На наступному етапі додають етиленгліколь та нагрівають, реакція поліконденсації відбувається в діапазоні температур 150-200 °С (рис.1.8). Одержаний гель при цьому характеризується високим ступенем хімічної однорідності.

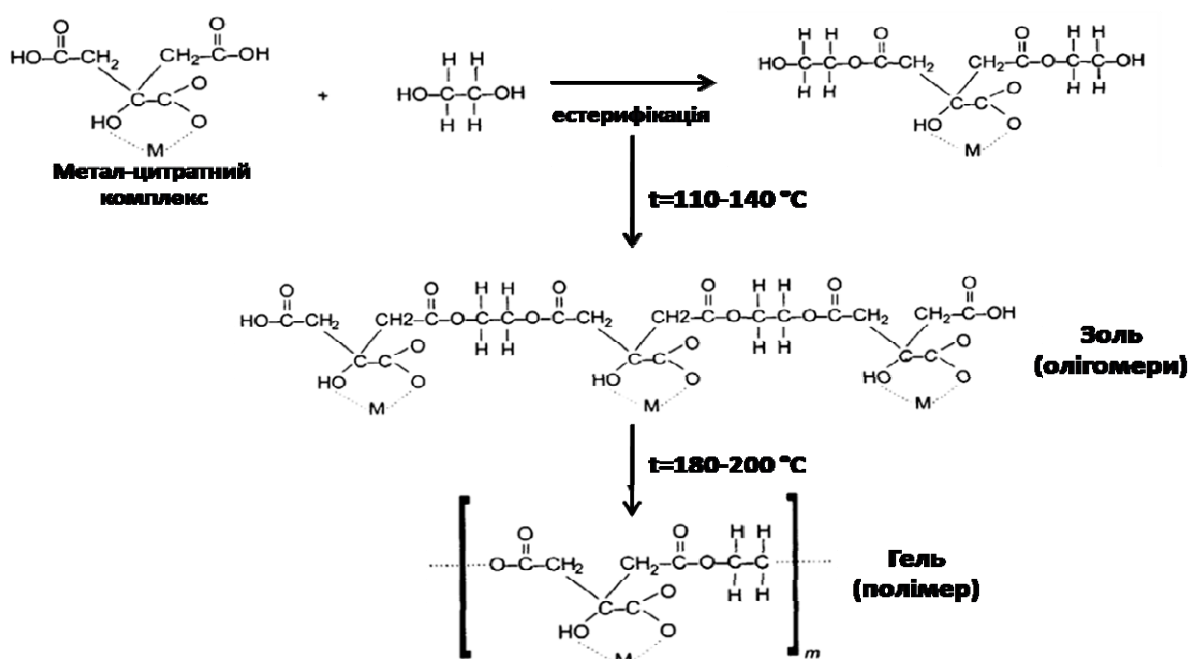


Рисунок 1.8. - Схема утворення полімерного гелю за методом Печіні [45]

Полімерний гель може бути використаний як для отримання часток оксидних, складно оксидних сполук, так і для нанесення тонких плівок методом spin coating (spin coating). Для одержання часток гель упарюють та прожарюють. Упарювання проводять для видалення надлишку етиленгліколю, що не провзаємодіяв з лимонною кислотою. Цей процес відбувається при температурі 200 °С і вище (температура кипіння етиленгліколю) і супроводжується значним зростанням в'язкості системи [45].

На наступному етапі отриману в'язку субстанцію прожарюють при температурі вище 300 °С для руйнування і видалення органічних компонентів. Важливою особливістю даного процесу є те, що рівномірний розподіл катіонів металів (досягнутий на попередніх стадіях) зберігається (рис.1.9). Отриманий прекурсор прожарюють до утворення кристалічної фази. У випадку титанату барію та твердих розчинів титанатів барію-стронцію прожарювання зазвичай проводять при температурах 700-850 °С [54, 55].

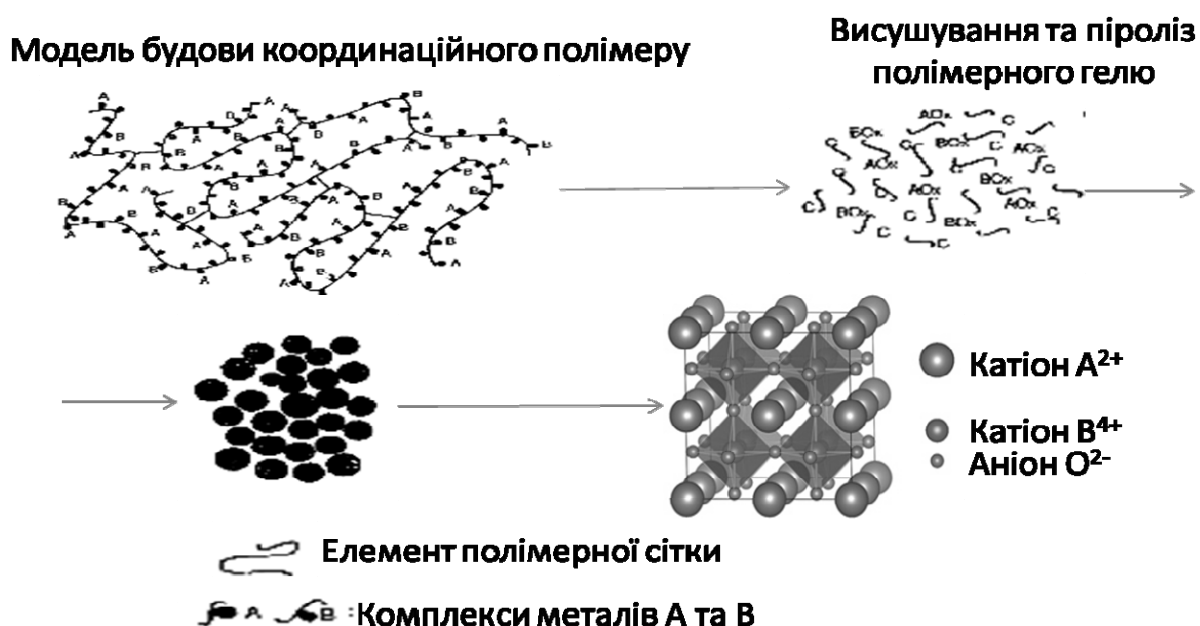


Рисунок 1.9 - Схема синтезу складнооксидних матеріалів цитратним методом Печіні [45].

#### 1.2.4 Методи отримання плівкових матеріалів.

Методи отримання плівкових матеріалів можна умовно поділити на дві категорії: фізичні та хімічні. Фізичні методи полягають в розпиленні мішені – суміші оксидів, або складно оксидних сполук. До таких методів відносять магнетронне, іонне, електронне напилення, лазерна абляція та ін.. Кожна вказана технологія має свої переваги та недоліки, однак у більшості випадків фізичні методи нанесення плівок не завжди дозволяють дотриматися чіткої



стехіометрії, для їх використання необхідне дороге та складне обладнання. До хімічних методів нанесення тонких плівок відносять осадження з газової фази (CVD метод) та золь-гель методи. Хімічні методи нанесення плівок, зокрема золь-гель методи, є значно простішими і дешевшими, характеризуються значно вищою продуктивністю (вища швидкість нанесення) нанесення плівок в порівнянні з фізичними методами. Метод осадження з газової фази полягає в транспортуванні на підкладку парів летких (наприклад, алкохолів чи  $\beta$ -дикетонатів металів) сполук з подальшим їх термічним розкладом [56]. Даний метод є ефективний для нанесення однокомпонентних систем: оксиду титану, силіцію тощо. Однак, при отриманні багатоконпонентних систем можливе порушення стехіометрії внаслідок різниці температур розкладання летких сполук. Вказані недоліки усуваються при використанні золь-гель методів синтезу.

Полімерний гель може бути використаний для нанесення тонких плівок. Широко розповсюдженим та простим у застосуванні методом нанесення тонких плівок є метод spin coating [57]. Суть методу полягає в нанесенні золь-гель розчину на підкладку з наступним обертанням підкладки. Розчин при цьому розтікається рівномірним шаром по підкладці за рахунок відцентрової сили (рис. 1.10). На наступному етапі плівку висушують та прожарюють, таким чином вдається отримати тонкий шар (з товщиною менше 1 мкм) сполук необхідного хімічного складу.



Рисунок 1.10 - Схема нанесення плівок методом spin coating [58]

Одержані методом Печіні нанорозмірні частки можуть бути використані для нанесення товстих плівок. Товсті плівки на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  знаходять широке застосування при створенні на їх основі різноманітних компонентів та пристроїв електротехніки [58-62]. Для нанесення товстих плівок на сьогоднішній день використовують ряд методів, в основу яких покладено рівномірний розподіл частинок матеріалу на підкладку. Найбільшого розповсюдження набув методи *tape casting* – розмазування або виливання шару суспензії порошку матеріалу з контролем товщини (рис.1.12) [63]. Для приготування суспензій часто використовують поліетиленгліколь або метилметакрилат в якості пластифікаторів, дибутилфосфат або дибутилфталат в якості поверхнево активних речовин для стабілізації суспензії [63-65].

Суспензію вносять в спеціальну ніж-ємність, за допомогою якого здійснюють контроль товщини. Ніж-ємність розташовують на поверхні, на яку буде наноситися плівка та протягують по цій поверхні, залишаючи шар суспензії (рис.1.11).

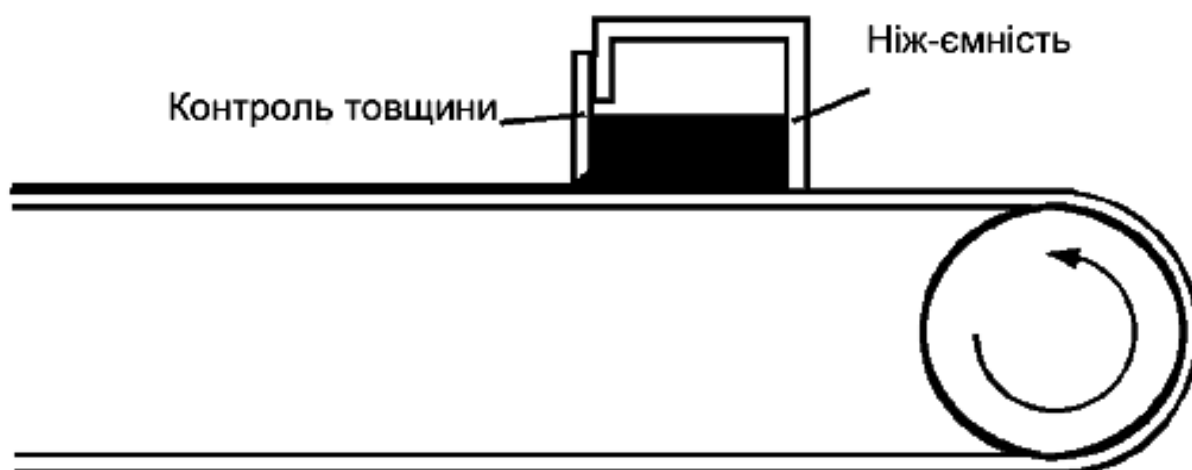


Рисунок 1.11 - Схема нанесення товстої плівки методом *tape casting* [66]

Залежно від конструкції приладу ніж-ємність може бути рухомим або нерухомим. Отримані плівки висушують та спікають. У випадку матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  температура спікання часто становить 900-1000 °С [67].

### 1.2.5 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ .

Об'ємні керамічні матеріали на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  характеризуються високими значеннями діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 1000-15000$ , залежно від хімічного складу), коефіцієнта нелінійності  $\eta_R \sim 50-60\%$  [4, 5]. Проте, задовільних значень тангенса діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ ) вдається досягти для матеріалів у вигляді монокристалів [15]. Більше того, втрати матеріалів значно зростають при переході до плівкового вигляду. Так, плівкові матеріали на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  мають на порядок величини нижчі значення діелектричної проникності, рівень не лінійності знижується до 5-10%, а втрати зростають на порядок величини [68, 69]. Тонкі плівки з рівнем діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$  вдається отримати лише фізичними методами (магнетронне та лазерне імпульсне напилення), які не завжди дозволяють дотримуватися чіткої стехіометрії хімічного складу, вимагають складного і дорогого обладнання, мають низьку продуктивність. Товсті та тонкі плівки на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , отримані з використанням золь-гель методів синтезу та tape casting і spin coating методів для нанесення часто характеризуються високою пористістю (рис.1.12).

Такі матеріали демонструють значення діелектричної проникності 300-1000, діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}-10^{-1}$ , коефіцієнта нелінійності - 5-10% (частота вимірювань – 1 кГц) [70].

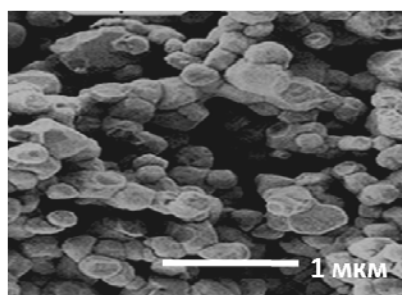


Рисунок 1.12 -SEM зображення перерізу товстої плівки на основі  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  [70].

### 1.2.6 Композитні матеріали на основі твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Було показано, що рівень діелектричних втрат керамічних матеріалів на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  може бути значно знижено у випадку їх легування різноманітними домішками з низьким рівнем втрат [71-74]. Зокрема, високу ефективність показали магнієвмісні домішки:  $\text{MgO}$  [75-78],  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  [79-81]. Рівень діелектричних втрат при цьому може бути знижено на декілька порядків величини до  $1.5\text{-}5\cdot 10^{-4}$  [82]. Однак, автори більшості згаданих робіт практично не приділили уваги дослідженню фазового складу досліджуваних об'єктів. Більше того, інформація щодо легуваних титанатів барію стронцію магнієвмісними домішками практично повністю відноситься до керамічних матеріалів, відсутні дані про композитні товсті та тонкі плівки на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ .

### 1.3 Цирконат барію та тверді розчини $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .

Перспективними кандидатами для створення нелінійних діелектриків можуть бути тверді розчини на основі титанатів-цирконатів барію  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  [83-92]. Відомо, що температура фазового переходу в  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  сильно залежить від вмісту цирконію [93-96], і при підвищенні його вмісту варто очікувати зниження рівня діелектричних втрат [97] що також є дуже важливою характеристикою при розробці матеріалів на основі даних твердих розчинів. Цирконат барію має структуру типу перовськіту, характеризується кубічною сингонією і описується просторовою групою  $Pm\bar{3}m$  з параметром елементарної ґратки  $a = 4.1814 \text{ \AA}$ . В діапазоні температур  $-260\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$  не має фазових переходів, характеризується широким максимумом діелектричної проникності при  $-265 - -220 \text{ }^\circ\text{C}$ . З титанатом барію утворює тверді розчини  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  у всьому концентраційному діапазоні [98]. При низькому вмісті цирконію ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) тверді розчини  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  демонструють

сегнетоелектричні властивості, релаксаційні властивості (зсув максимуму діелектричної проникності в сторону високих температур при підвищенні частоти) при  $0.1 \leq x \leq 0.4$  [99] та антисегнетоелектричні властивості при  $x \geq 0.4$  [100]. Варто зазначити, що вказані межі є доволі розмитими і залежать від способу отримання матеріалів, домішок додаткових фаз та мікроструктурних особливостей [101-104]. Об'ємні матеріали на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  демонструють розмитий фазовий перехід (уширення піку на графіку залежності  $\epsilon-T$ ), причиною якого є нерівномірний розподіл йонів  $\text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$  в об'ємі матеріалу, а також механічні напруження в зернах [105-106]. Температура фазового переходу в матеріалах на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  залежить від вмісту цирконію і знижується з його зростанням [107].

### 1.3.1 Твердофазний метод синтезу твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .

Як і у випадку з твердими розчинами титанатів барію-стронцію найбільш поширеним методом одержання твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  є метод твердофазного синтезу [90]. Традиційно для одержання твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  методом твердофазних реакцій в якості вихідних компонентів використовують оксиди титану, цирконію та карбонат барію. Варто зазначити, що літературні дані щодо фазових перетворень при твердофазному синтезі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  є доволі суперечливими. Є повідомлення про одностадійний характер утворення твердого розчину  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з використанням  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  в якості вихідних реагентів [108], що, однак не узгоджується з даними, згаданими вище, адже процес формування титанату барію у випадку титанатів барію-стронцію є багатостадійним і включає в себе утворення ортотитанату барію як проміжної фази. Таким чином, можна припустити утворення даної фази при синтезі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ . Варто зазначити, що особливістю отримання керамічних матеріалів на основі

твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  є висока температура спікання [108], що пов'язано з високою температурою плавлення цирконату барію – 2920 °C [92].

### **1.3.2 «М'які» методи синтезу твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$**

Для зниження температури спікання та покращення хімічної однорідності матеріалів на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  аналогічно з титанатами барію стронцію використовують «м'які» методи синтезу – золь-гель методи. Так, автори [109-111] використали для синтезу твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.15$ ) та отримання кераміки на їх основі відомий метод Печіні [45]. Проте, на сьогоднішній день практично відсутні дані про хімічні процеси, що відбуваються при утворенні цитратних полімерних систем у випадку використання методу Печіні, не наведено даних про фазові перетворення при золь-гель синтезі даних твердих розчинів.

### **1.3.3 Методи отримання плівкових матеріалів на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$**

Для одержання плівкових матеріалів на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  використовують ряд методів, аналогічний як і для системи  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ : цитратний метод Печіні для синтезу гелів, методи spin coating та tape casting для нанесення тонких та товстих плівок, відповідно [111-]. Дані про плівкові матеріали, одержані золь-гель методами переважно відносяться до твердих розчинів з низьким вмістом цирконію (як правило  $0.1 \leq x \leq 0.2$ ).

### **1.3.4 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$**

Тверді розчини  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (при  $x \sim 0.1-0.2$ ) у вигляді об'ємної кераміки демонструють в радіочастотному діапазоні діелектричну проникність

$\epsilon \sim 10000-15000$ , діелектричні втрати  $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}-10^{-3}$ , збільшення вмісту цирконію призводить до зниження температури Кюрі (рис.1.13) [113, 114].

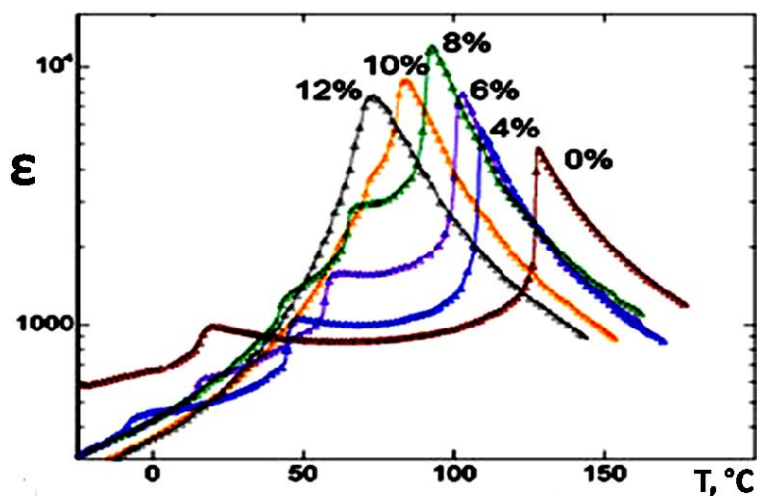


Рисунок 1.13 - Температурні залежності діелектричної проникності для твердих розчинів  $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ . (у відсотках вказано мольну частку цирконату барію, вимірювання проведено на частоті 1 МГц) [113].

Інформацію про тонкі плівки з відносно високим вмістом цирконію ( $x > 0.3$ ) представлено в незначній кількості публікацій [113, 114], серед яких варто звернути увагу на роботу [115], в якій автори виявили релаксаційну поведінку тонких плівок  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ : відбувається зміщення максимуму діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат в сторону високих температур (рис.1.14).

Матеріали на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з вмістом цирконію  $x > 0.30$  є маловивченими. Мало уваги приділено отриманню та дослідженню властивостей товстих та тонких плівок на основі даних твердих розчинів. Відомо, що для товстих плівок на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  характерна відносно висока пористість (рис.1.15) [70]. В літературі не представлено даних про хімічні процеси при формуванні золь-гель систем, відсутня інформація про фазові перетворення при синтезі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  золь-гель

методами. Обмаль інформації про властивості плівкових матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з високим вмістом цирконію

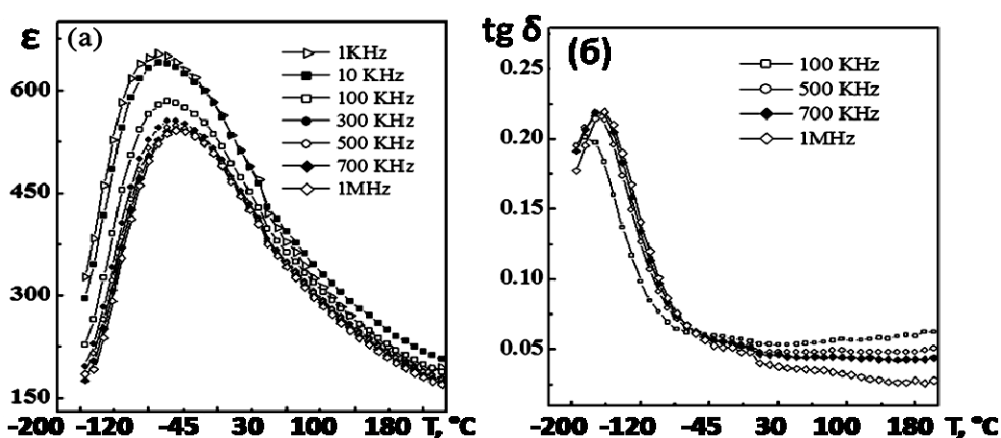


Рисунок 1.14 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) тонких плівок складу  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ , отримані при різних частотах вимірювань (від 1 кГц до 1 МГц) [115]

Товсті та тонкі плівки на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  демонструють на декілька порядків нижчі значення діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 500-700$  у плівок проти 10000-15000 в керамічних матеріалів), відносно високі значення діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}$  у плівок та  $10^{-3}$  в керамічних матеріалів) та коефіцієнт нелінійності 4-8%

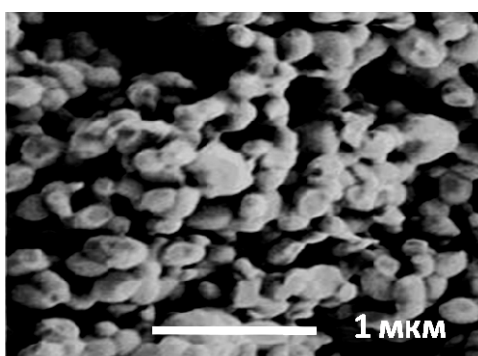


Рисунок 1.15 - SEM зображення перерізу товстої плівки на основі твердого розчину  $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{TiO}_3$  [70]



Тому процеси, що відбуваються при синтезі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  методами твердофазного синтезу, золь-гель методом, потребують більш детального вивчення. Важливим завданням є оптимізація методів отримання об'ємних керамічних матеріалів, тонких і товстих плівок, дослідження властивостей таких матеріалів в широкому частотному та температурному діапазонах.

#### **1.4 Ніобат аргентуму, танталат аргентуму та тверді розчини $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .**

Системи твердих розчинів, які кристалізуються в структурі типу перовськіту  $\text{AgNbO}_3\text{--AgTaO}_3$  на сьогоднішній день є мало дослідженими. Отримання та вивчення цих об'єктів пов'язано з рядом проблем. Основна проблема пов'язана з синтезом та спіканням кераміки з  $\text{Ag}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ . Складність проведення синтезу пов'язана з термодинамічною нестабільністю йона  $\text{Ag}^+$  при високих температурах. Це, в свою чергу вказує на неможливість проведення синтезу використовуючи металічне срібло або порошки оксидів. Проте, це твердження незабаром було спростоване, а також було визначено умови для твердофазного синтезу [116]. Більше того, було показано, що для ряду сполук  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , збагаченого  $\text{Ta}^{5+}$ , розклад спостерігається при температурах нижчих за температуру спікання. Це робить процес спікання доволі складним та дорогим, однак дослідження в області низькотемпературного спікання відкривають способи подолання вказаних вище проблем. До того ж, «м'які» методи синтезу дозволяють отримувати якісні та активні порошки (частки)  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , що значно знижує температуру спікання. На сьогоднішній день тверді розчини  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  також використовується у вигляді тонких плівок або монокристалів, які, однак, не є придатними для спікання.

### 1.4.1 Структурні особливості твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

Відомо, що в матеріалах на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  відбувається ряд фазових переходів в діапазоні температур  $-150 - 700$  °C, які супроводжуються значними деформаціями кристалічної структури і пониженням симетрії [117-129]. В результаті, це призводить до зміщення катіонів з їх позицій, виникнення дипольних моментів та сегнетоелектричних станів (рис.1.16).

Послідовність фазових переходів для ніобату аргентуму можна описати наступним чином. При температурі вище  $579$  °C  $\text{AgNbO}_3$  характеризується кубічною структурою, при пониженні температури відбувається перехід до тетрагональної сингонії, яка є стабільною до температури  $387$  °C. При подальшому зниженні температури спостерігається перехід до орторомбічної сингонії, область існування якої для  $\text{AgNbO}_3$  становить  $- 337-387$  °C. Нижче температури  $337$  °C  $\text{AgNbO}_3$  демонструє перехід до моноклінної сингонії, яка описується просторовою групою  $Pbcm$  [130]. Часткове ізовалентне заміщення ніобію на тантал призводить до зміни характеру фазових переходів. Так, область існування кубічної структури для твердого розчину  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  дещо розширюється: температура фазового переходу з кубічної структури до тетрагональної знижується з підвищенням вмісту танталу і для  $\text{AgTaO}_3$  становить  $497$  °C. Температурні межі існування тетрагональної фази для твердого розчину  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  розширюються зі зростанням вмісту танталу і для  $\text{AgTaO}_3$  становлять  $377-430$  °C. При подальшому зниженні температури відбувається перехід до моноклінної фази.

Автори [131] виявили певні аномалії властивостей твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  в області існування моноклінної фази, а саме – наявність розмитих максимумів діелектричної проникності на залежності діелектричної проникності від температури. Автори пов'язали це явище з існуванням декількох моноклінних фаз, які не можна розрізнити дифракційними методами. Подальші дослідження показали, що вони пов'язані з різними

станами зміщення йона  $\text{Nb}^{5+}$  [132, 133]. Таким чином, автори даних робіт виділяють три моноклінні фази:  $M_1$ ,  $M_2$ , та  $M_3$ . Для  $\text{AgNbO}_3$  моноклінна фаза  $M_3$  існує в діапазоні температур 330-470 °C (рис.1.16). При подальшому зниженні температури відбувається перехід до моноклінних фаз  $M_2$  та  $M_1$ . Температура фазового переходу  $M_3$ – $M_2$  знижується зі збільшенням концентрації Ta. При заповненні В-позицій Ta на 90% фаза  $M_3$  стає нестабільною і починає з'являтися ромбоїдрична модифікація. Моноклінні фази  $M_1$  та  $M_2$  мають найбільший інтерес з точки зору практичного застосування. Це пов'язано з тим, що області існування цих фаз знаходяться при робочій температурі електронних пристроїв, а також ці фази демонструють сегнетоелектричні властивості з поєднанням унікальних характеристик [134, 135].

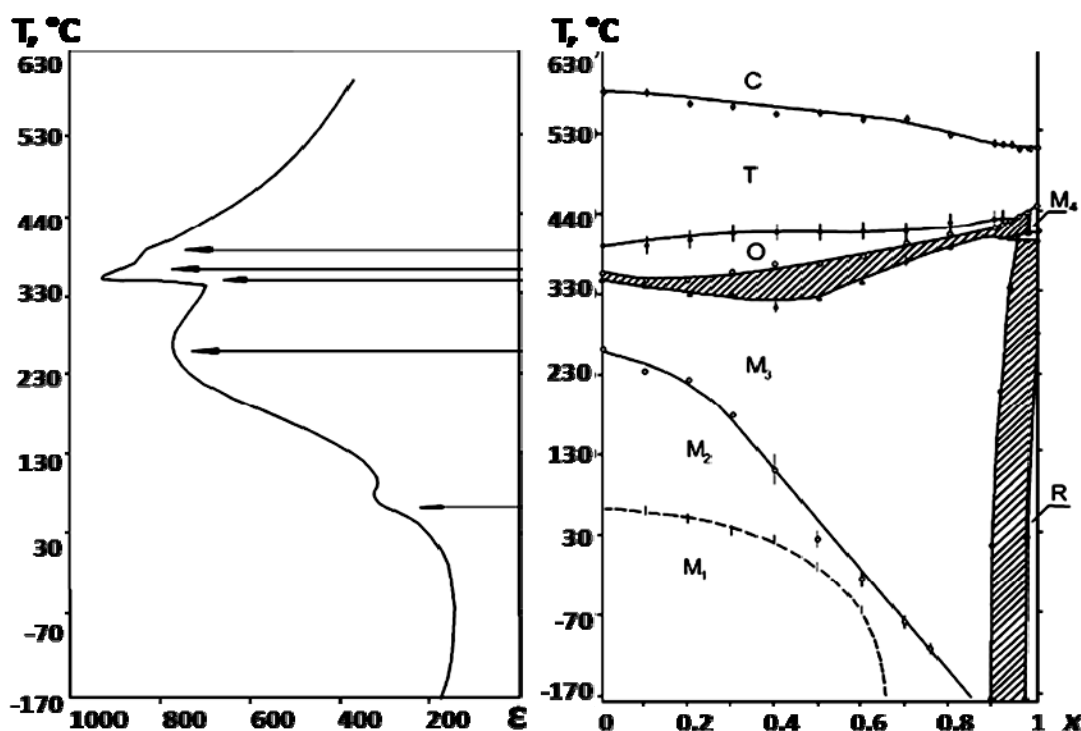


Рисунок 1.16 - Фазова діаграма системи  $\text{AgNbO}_3$ - $\text{AgTaO}_3$  згідно з [126] і залежність діелектричної проникності  $\text{AgNbO}_3$  від температури згідно [127]. Стрілками позначені кореляція між температурою фазового переходу і температурою діелектричної аномалії

### 1.4.2 Твердофазний метод синтезу твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Основна проблема твердофазного синтезу твердих розчинів  $\text{Ag}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$  пов'язана з окисно-відновними характеристиками срібла та йону  $\text{Ag}^+$ . Зазвичай синтез починається із суміші оксидів ніобію і танталу та оксиду аргентуму. Вже при невисокій температурі (біля  $200\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\text{Ag}_2\text{O}$  розкладається на металічне срібло та кисень. Показано, що процес розкладу  $\text{Ag}_2\text{O}$  при температурі  $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ , що супроводжується втратою маси та окиснення металічного срібла, що, в свою чергу, супроводжується зростанням маси і проходить в діапазоні температур  $400\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.1.17) [122].

Важливим питанням при твердофазному синтезі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  є досягнення рівномірного розподілу катіонів Nb і Ta по підгратці В. У випадку, коли всі три оксиди змішуються разом та реагують при температурі приблизно  $900\text{ }^\circ\text{C}$  перовськітна фаза формується, але при такій низькій температурі не досягається рівномірний розподіл катіонів Nb і Ta. Метод дифракційного аналізу цієї проблеми не фіксує, однак вплив на функціональні властивості може бути значним [136]. Наприклад температурна залежність діелектричної проникності є дуже важливою величиною для радіочастотних фільтрів та конденсаторів.

Автори [136, 137] експериментально показали, що неоднорідність розподілу катіонів по підгратці В значним чином впливає на температурну залежність діелектричної проникності матеріалів на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Було показано, що досягти рівномірного розподілу катіонів Nb і Ta в системі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  можна, якщо використати попередньо синтезований при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  твердий розчин  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$ . Утворення твердого розчину  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$  може бути проконтрольоване за допомогою порошкової рентгенівської дифракції [138, 139].

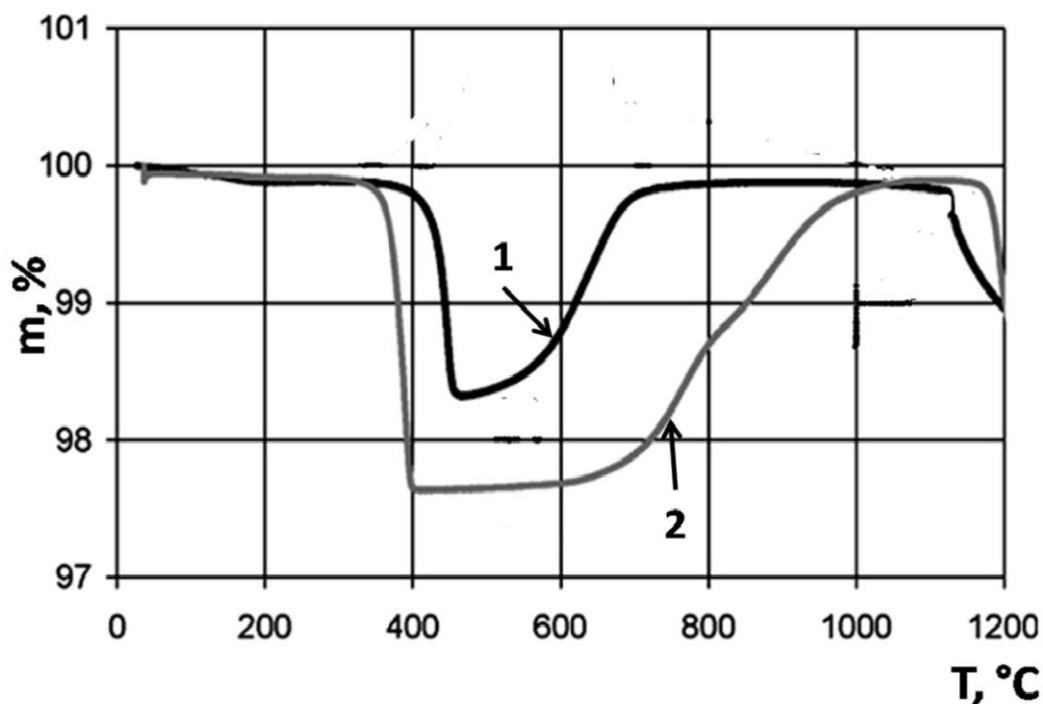


Рисунок 1.17 - Термогравіметричний аналіз суміші  $\text{Ag}_2\text{O}$  з  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (1) і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (2) [122].

Основна проблема, яку потрібно подолати при спіканні кераміки на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  – це термічний розклад, що супроводжується відновленням іонів  $\text{Ag}^+$ . Так, було показано, що підвищення парціального тиску кисню дозволяє значно сповільнити процес розкладання твердого розчину і знизити, а в ряді випадків повністю позбутися включень металічного срібла в кераміці [140-142]. Однак, зі збільшенням концентрації танталу температура спікання зростає. В результаті у випадку твердих розчинів зі значним вмістом танталу ( $x > 0.5$ ) навіть атмосфера з чистого кисню не дозволяє уникнути розкладу під час спікання. В таких випадках, при збільшенні кількості включень срібла їх можна зафіксувати візуально, адже отримана кераміка має жовте/оранжеве забарвлення. В атмосфері повітря для  $\text{AgNbO}_3$  і  $\text{AgTaO}_3$  початок розкладу було зафіксовано при температурах  $1220 (\pm 2)$  і  $1172 (\pm 3)$   $^\circ\text{C}$ , а в атмосфері кисню при  $1138 (\pm 2)$  та  $1200 (\pm 10)$   $^\circ\text{C}$ , відповідно.

Простим способом подолання розкладу  $\text{Ag}_2\text{O}$  запропоновано використання гарячого пресування (спікання під тиском) [126, 127]. Доволі вдало було проведено спікання порошків всього композиційного ряду саме цим методом. Проте цей метод не є придатним для промислового виробництва. Саме тому багато дослідників зосередили свою увагу на спіканні даних матеріалів, використовуючи порошки, синтезовані «м'якими» методами синтезу.

### 1.4.3 «М'які» методи синтезу.

Знизити температуру отримання вказаних матеріалів можна, використовуючи «м'які» методи синтезу: метод оксалатного співвсадження [143-148], методи золь-гель синтезу [149], гідротермальний метод [150] та ін. Серед згаданих методів варто детально розглянути золь-гель методи, такі як метод Печіні [110] та з використанням гідроксид-алкоксидних прекурсорів [151]. Крім зниження температури отримання керамічних матеріалів дані методи дозволяють також наносити тонкі плівки.

Було описано два різних підходи: виходячи з алкоксидів та цитратів. Алкоксидний метод було описано Теллі в його докторській дисертації [152]. Він розчиняв етоксиди ніобію та танталу в 2-метоксиетанолі і піридині. Для стабілізації розчину було використано піридин, після цього було додано розчин  $\text{AgNO}_3$  в 2-метоксиетанолі. Розчин упарювали та прожарювали. Показано можливість отримання, всього композиційного ряду системи  $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$  в одну стадію. Автори роботи [153] запропонували цитратний метод синтезу. В цьому методі вихідні оксиди або нітрати розчинялися в суміші нітратної та фтороводневої кислот, після чого додавали лимонну кислоту. Отриманий розчин висушували, сухий залишок прожарювали  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , що дозволило отримати наночастки з розміром 30-40 нм.

Автори [122] розробили інший цитратний метод синтезу  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . В якості джерела ніобію брали його пентафторид,  $\text{NbF}_5$ , який розчиняли у воді,

після чого в той же розчин вводили стехіометричну кількість  $\text{AgNO}_3$ . На наступному етапі додавали лимонну кислоту та етиленгліколь у співвідношенні 7:5:1. Після нагрівання до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 годин розчин перетворився на в'язкий гель, придатний для нанесення за допомогою спіркоутера. Термічний аналіз показав, що органічні компоненти можуть бути видалені нагріванням до  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , а кристалічний продукт  $\text{AgNbO}_3$  може бути отриманий при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Однак автори не дослідили хімічні перетворення, що відбуваються при формуванні розчинів та не провели аналізу фазових переходів, що відбуваються при прожарюванні. Відсутність такої інформації не дозволяє визначити оптимальні умови проведення синтезу твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

#### 1.4.4 Отримання плівкових матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

*Тонкі плівки.* Теллі у своїй докторській дисертації [152] повідомив про успішне утворення епітаксіальних тонких плівок, отриманих з розчину, нанесених методом spin coating на монокристалічні підкладки (001)  $\text{LaAlO}_3$  та (001)  $\text{SrRuO}_3$ /(001)  $\text{LaAlO}_3$  (SRO/LAO). Для цього було приготовано три різних за складом плівки,  $\text{AgTaO}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$  та  $\text{AgTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . Золь-гель синтез було проведено з використанням етилатів ніобію і танталу та нітрату аргентуму, як розчинники було використано піридин та 2-метоксиетанол. Показано, що одержані плівки є частково аморфними, при спіканні розкладаються з утворенням металічного срібла. Однак в даній роботі не було проведено детальних досліджень хімічних процесів, що відбуваються при формуванні золь-гель системи, не наведено даних про фазові перетворення при формуванні кристалічних фаз  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{AgTaO}_3$  і  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .

*Товсті плівки.* На даний момент відомо небагато робіт про отримання товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Зіммерман та ін.

[154] отримали ряд товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $0 \geq x \geq 0.4$ ). Для цього були використані порошки  $\text{AgNbO}_3$  і  $\text{AgTaO}_3$ , одержані з оксидів методом твердофазного синтезу. Змішування компонентів проводили в темному приміщенні для запобігання розкладання оксиду аргентуму. Попередній синтез порошків проводили при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню. Плівки наносили на підкладки з полікристалічного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом друку, товщина плівок становила 3-6 мкм. Плівки висушували протягом 24 год. та спікали при температурі  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню. При цьому автори не наводять даних про дослідження фазового складу отриманих товстих плівок, які дозволили б визначити оптимальні умови нанесення та термообробки плівкових матеріалів на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

#### 1.4.5 Електрофізичні властивості матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

*Властивості об'ємних матеріалів.* Застосування матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  в якості пасивних діелектричних компонентів було викликано унікальним поєднанням декількох фізичних характеристик цих матеріалів: (1) доволі висока діелектрична проникність, ( $\epsilon \sim 400-600$ ) (2) низькі діелектричні втрати внаслідок відсутності низькочастотної дисперсії ( $\text{tg } \delta = 2 \times 10^{-4}$  в 1 МГц), (3) досить низька температура спікання, що для збагачених Nb твердих розчинів може бути нижче  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Властивості тонких плівок.* Встановлено, що для плівкових матеріалів нелінійні властивості виявилися значно нижчими, ніж для об'ємних матеріалів, але у випадку, коли  $\text{AgNbO}_3$  було нанесено на підкладки SRO/LAO, було досягнуто значень коефіцієнта нелінійності 12.8%, при полі зміщення близько  $-140\text{ кВ/см}$ . В декількох випадках зміщення температури переходу, що, найбільш імовірно, відбувається через вимушені напруження у плівці, значним чином впливають на проникність при кімнатній температурі.



Таким прикладом є  $\text{AgTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  на  $\text{SrRuO}_3/\text{LaAlO}_3$ , де перехід M2–M3 зміщується приблизно до  $50^\circ\text{C}$ , тоді як для об'ємної кераміки ця температура становить  $-150^\circ\text{C}$ . Для плівок  $\text{AgNbO}_3$  на підкладках  $\text{SrRuO}_3/\text{LaAlO}_3$  виявлено зміну послідовності фазових переходів внаслідок впливу підкладки.

*Властивості товстих плівок.* Встановлено, що діелектричні товстих плівок в значній мірі залежать від пористості. Для щільних плівок діелектричні властивості були дуже близькими до об'ємних матеріалів, в той час як, у пористих плівок діелектрична проникність була значно нижчою. Варто зазначити, що нелінійні властивості залежать від пористості в значно меншій мірі. Відносна нелінійність залишалася на рівні з об'ємними матеріалами: 19% (12 кВ/см) та 16% (1 кВ/см) для  $\text{AgNb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$  і  $\text{AgNb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_3$ , відповідно [154]. Дослідження електрофізичних характеристик надвисокочастотному діапазоні показали, що нелінійність знижується до 5 % при 4 ГГц і до <1% при 13 ГГц, а діелектричні втрати зростають до  $\text{tg } \delta = 0.15$  при 10 ГГц, що свідчить про значний потенціал даних матеріалів при створенні на їх основі електрокерованих компонентів радіотехніки. Однак відсутність простих та доступних методів отримання матеріалів на основі ніобатів-танталатів аргентуму як у вигляді кераміки так і у вигляді тонких та товстих плівок значно стримує їх впровадження у виробництво. На даний момент ряд питань, пов'язаних з даними матеріалами залишаються невирішеними. Серед них: не вивченими є фазові перетворення при отриманні твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  методами твердофазного синтезу та золь-гель методами, хімічні процеси, що відбуваються при формуванні золь-гель систем. А саме ця інформація може допомогти при оптимізації умов отримання як об'ємних, так і плівкових матеріалів

## Висновки до розділу 1

Виявлено, що на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з магнієвмісними добавками,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , можуть бути створені перспективні

нелінійні діелектричні матеріали як у вигляді кераміки, так і у вигляді тонких і товстих плівок.

Проте в літературі обмаль інформації про композити на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з магнієвмісними добавками, зокрема недостатньо інформації про взаємодію добавок з основною фазою. В літературі представлено мало інформації про фазові перетворення, що відбуваються при синтезі твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , а наявні дані часто є суперечливими. Тому важливою задачею є отримання твердих розчинів і об'ємних керамічних матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , та композитів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , дослідження хімічних перетворень при їх отриманні, визначення оптимальних умов для одержання даних матеріалів методами твердофазного синтезу.

Виявлено, що «м'які» методи синтезу, такі як золь-гель синтез, дозволяють підвищити хімічну однорідність матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Однак в літературі представлено мало інформації про хімічні процеси, що відбуваються при формуванні золь-гель систем, та практично відсутня інформація про фазові перетворення при утворенні згаданих твердих розчинів золь-гель методами.

Встановлено, що отримання плівкових матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  дозволяє значно розширити межі їх застосування. Однак, на сьогодні практично не вивченими залишаються композитні матеріали на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням магнієвмісних домішок у вигляді тонких та товстих плівок. Мало вивченими є тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ .

Важливою задачею є дослідження електрофізичних характеристик об'ємних та плівкових матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , та композитів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  в широкому частотному та температурному діапазонах.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Вихідні реагенти

Для отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та магнієвмісних композитів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  методом твердофазного синтезу були використані наступні вихідні реагенти: барію карбонат ( $BaCO_3$ ) та стронцію карбонат ( $SrCO_3$ , “ос.ч.”), титану оксид  $TiO_2$  (суміш рутилу та анатазу) “ос.ч.”, цирконію оксид ( $ZrO_2$ ) та магнію оксид  $MgO$  «Cерас» 99.95%.

Вихідними реагентами для отримання керамічних матеріалів на основі твердих розчинів ніобатів-танталатів аргентуму методом твердофазних реакцій були: тантал оксид ( $Ta_2O_5$ ) (“ос.ч.”), ніобій оксид ( $Nb_2O_5$ ) (“ос.ч.”); аргентум оксид ( $Ag_2O$ ), бор оксид ( $B_2O_3$ ) (х.ч.), цинк оксид ( $ZnO$ ) (“ос.ч.”), титан оксид ( $TiO_2$ ) (“ос.ч.”).

Для проведення синтезу  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , методом послідовного осадження використовували водні розчини  $ZrOCl_2$  (0.59 M),  $TiOCl_2$  (1.5 M),  $BaCl_2$  (0.85 M),  $(NH_4)_2CO_3$  (1.5 M) 25 % водний розчин аміаку.

Для отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  цитратним методом (методом Печіні) як вихідні реагенти використовували: карбонат барію ( $BaCO_3$ ) (“ос.ч.”), карбонат стронцію ( $SrTiO_3$ ) (“ос.ч.”), 70 % ізопропанольний розчин діацетилацетонатдиізопропілату титану (IV) ( $Ti(C_5H_7O_2)_2(OC_3H_8)_2$ ), 70 % пропанольний розчин тетрапропілату цирконію (IV) ( $Zr(OC_3H_8)_4$ ), оксид магнію  $MgO$  «Cерас» 99,95%, етиленгліколь (EG), лимонну кислоту (CA), ацетилацетон (Насас), льодяну оцтову кислоту (HAc). Як зазначено вище, метали було обрано у вигляді ацетилацетонатів, алкоголятів та ацетатів. Такий вибір був зроблений для запобігання наявності неорганічних аніонів, які могли б залишатися в складі твердого розчину після термообробки.

Вихідними реагентами для отримання керамічних матеріалів, товстих та тонких плівок на основі твердих розчинів ніобатів-танталатів аргентуму за золь-гель технологією були: тантал етилат ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ), ніобій етилат ( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ), аргентум нітрат ( $\text{AgNO}_3$ ) хч. Як розчинники використовували диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонітрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), ацетилацетон ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ).

## 2.2 Методи синтезу

*Твердофазний метод синтезу твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$  та магнієвмісних композитів на їх основі.* Для одержання системи твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  та композитів на першому етапі окремо синтезували титанати барію ( $\text{BaTiO}_3$ ) та стронцію ( $\text{SrTiO}_3$ ) при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Попередньо синтезовані титанати барію і стронцію змішували в мольному співвідношенні 0.6 моль  $\text{BaTiO}_3$  і 0.4 моль  $\text{SrTiO}_3$  в середовищі бідистильованої води в планетарному млині. Для цього використовували барабан і кульки зі стабілізованого ітрієм оксиду цирконію. Одержану шихту висушували при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , просіювали через капронове сито, додавали пластифікатор 5 % водний розчин полівінілового спирту з розрахунку 1 мл на 10 г сухої шихти, перемішували в агатовій ступці для рівномірного розподілу пластифікатора, пресували циліндричні заготовки, які висушували при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  та проводили спікання в діапазоні температур  $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Як домішок використовували оксид магнію які попередньо отримували твердофазним методом з оксиду магнію та оксиду титану. Для отримання магнієвмісних композитів вихідні титанати брали в мольному співвідношенні  $\text{BaTiO}_3:\text{SrTiO}_3 = 0.6:0.4$ , додавали 1 або 5 масових %  $\text{MgO}$ , або 20 масових %  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  та змішували за допомогою планетарного млина в середовищі бідистильованої води, висушували, пресували в заготовки циліндричної форми та спікали в інтервалі температур  $1400\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 4–8 годин. Таким чином було отримано керамічні матеріали  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3$  (BST), та композитну кераміку

номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$ ,  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3 + 5 \text{ мас } \% \text{MgO}$  і  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_3 + 20 \text{ мас } \% \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

*Твердофазний метод синтезу твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .* Синтез проводили двома способами. У першому випадку змішували всі вихідні реагенти та проводили їх помел в середовищі бідистильованої води за допомогою планетарного млина, отриману шихту висушували при  $150^\circ\text{C}$ , прожарювали в діапазоні температур  $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ , повторно піддавали помелу, висушували, додавали пластифікатор (5 % водний розчин полівінілового спирту), пресували циліндричні заготовки та спікали в діапазоні температур  $1450\text{--}1700^\circ\text{C}$ . В другому випадку на першому етапі окремо синтезували титанат барію ( $\text{BaTiO}_3$ ) та цирконат барію ( $\text{BaZrO}_3$ ), змішували їх планетарного млина, висушували та проводили спікання кераміки в інтервалі температур  $1450\text{--}1700^\circ\text{C}$ . Отримано ряд керамічних матеріалів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з  $x = 0.2, 0.3, 0.4$  та  $0.5$

*Отримання порошків твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  методом послідовного осадження.* Осадження проводили в два етапи. На першому етапі суміш розчинів  $\text{ZrOCl}_2$  та  $\text{TiOCl}_2$ , взятих в мольному співвідношенні  $0.4:0.6$  осаджували у вигляді гідратованих оксидів цирконію та титану 25 % розчином аміаку при  $\text{pH} = 4.5$ . На другому етапі до одержаної суспензії, що складалася з гідратованих оксидів титану та цирконію додавали аміак для підвищення  $\text{pH} =$  до  $9.0$  та осаджували карбонат барію. Для цього одночасно при інтенсивному перемішуванні прикапували водні розчини  $\text{BaCl}_2$  та  $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{BaCO}_3$ . Хлориду барію було додано з розрахунку 1 моль  $\text{BaCl}_2$  на 0.4 моль  $\text{ZrO}_2$  (або 1 моль на 0.6 моль  $\text{TiO}_2$ , відповідно) Отриманий осад фільтрували на воронці Бюхнера та промивали бідистильованою водою для видалення залишків  $\text{Cl}^-$ , після цього осад сушили. Висушування проводили при відносно низькій температурі  $\sim 80^\circ\text{C}$ . Після висушування отриманий осад прожарювали при  $1100^\circ\text{C}$  протягом 2 годин, піддавали додатковому мокрому помелу в планетарному млині протягом 30 хв, висушували при  $150^\circ\text{C}$ , просіювали через капронове сито, додавали пластифікатор – 5 % водний розчин

полівінілового спирту, пресували циліндричні заготовки та проводили спікання при 1300 – 1620 °С протягом 2-4 годин

*Отримання твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  методом твердофазних реакцій.* Синтез проводили в дві стадії. На першій стадії одержували змішаний оксид ніобію і танталу ( $(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_5$ ) при температурі 1200 °С. на другій стадії до змішаного оксиду  $(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_5$  додавали оксид аргентуму, гомогенізували в планетарному млині в середовищі бідистильованої води, висушували при 120 °С та прожарювали при температурах 400-1100 °С протягом 2 год. Синтезовану шихту повторно мололи в планетарному млині в середовищі бідистильованої води, висушували при 150 °С, просіювали через капронове сито, додавали пластифікатор – 5 % водний розчин полівінілового спирту з розрахунку 1 мл пластифікатора на 10 г сухої шихти, пресували циліндричні заготовки та проводили спікання в інтервалі температур 1100-1300 °С. Для зниження температури спікання кераміки в склад шихти додавали легкоплавкі домішки  $Zn_2TiO_4$  або  $ZnB_2O_4$  в кількості 1 та 5 масових %, для рівномірного розподілу яких в шихті здійснювали помел в планетарному млині за методикою, описаною вище. Одержано керамічні матеріали  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , де  $x = 0.4, 0.5, 0.6$ , леговані 1 та 5 мас % легкоплавких домішок  $Zn_2TiO_4$  або  $ZnB_2O_4$ .

*Синтез наночасток на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  цитратним методом (методом Печіні).* Золь-гель розчини для отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  готували за модифікованою методикою Печіні. На першому етапі готували полімерний гель. Для цього наважку лимонної кислоти розчиняли в етиленгліколі у мольних співвідношеннях СА:ЕГ = 1:4 та 1:8. Після цього розчин нагрівали до появи жовтого забарвлення, охолоджували до кімнатної температури, додавали ацетилацетон, оцтовокислі розчини ацетатів барію, стронцію, а у випадку композиту додатково вводили розчини ацетату магнію (1 М), 75 % ізопропанольний розчин диацетилацетонатдиізопропілату титану (IV) ( $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ ). Отриманий розчин підігрівали до 40–50 °С та перемішували при цій температурі на магнітній мішалці протягом 2-3 годин. Для отримання наночасток відповідних

твердих розчинів золь-гель розчини упарювали, в'язкий та піддавали піролізу при 400–500 °С та прожарювали в діапазоні температур 600–1000 °С. Таким чином одержано наночастки номінального складу  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$  з  $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  та  $0.6$ .

*Синтез наночасток на основі твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  цитратним методом (методом Печіні).* У випадку приготування  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  полімерний гель готували аналогічним чином за реакцією поліестерифікації лимонної кислоти з етиленгліколем: на 1 моль лимонної кислоти брали 4 та 8 моль етиленгліколю. В одержаний гель вводили ацетилацетон, 70 % пропанольний розчин тетрапропілату цирконію (IV), 75 % ізопропанольний розчин діацетилацетонатдиізопропілату титану (IV) та розчин ацетату барію в оцтовій кислоті в мольних пропорціях, необхідних для одержання кінцевих твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  з  $x=0.2, 0.3, 0.4$  та  $0.5$ . Розчин перемішували на магнітній мішалці при нагріванні до 40-50 °С протягом 2-3 годин для досягнення хімічної рівноваги. Одержані золь-гель розчини використовували для отримання нанопорошків та нанесення тонких плівок. Для отримання нанопорошків золь-гель розчини упарювали при кип'ятінні та піддавали піролізу при 400–500 °С, та прожарювали в діапазоні температур 600–1000 °С. Одержано наночастки твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  з  $x=0.2, 0.3, 0.4$  та  $0.5$ .

*Синтез наночасток на основі твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  золь-гель методом.* Для одержання золь-гель розчину наважку нітрату аргентуму розчиняли в ацетонітрилі (ДМСО або ДМФА) (0.4 моля  $AgNO_3$  в 1 молі відповідного розчинника). Етилрати ніобію та танталу змішували окремо в розрахованих співвідношеннях з додаванням ацетилацетону для стабілізації іонів ніобію і танталу та запобігання їх гідролізу. Після цього розчини нітрату аргентуму та етилатів ніобію і танталу зливали разом та перемішували на магнітній мішалці протягом 1 години. Готували два типи розчинів: один з для отримання твердого розчину номінального складу  $AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  та з 5 % мольним надлишком аргентуму. Для синтезу наночасток отримані розчини упарювали та піддавали піролізу при температурі 350 °С. Для дослідження

фазових перетворень при утворенні твердого розчину ANT продукти піролізу прожарювали в діапазоні температур 500–800 °С. Однофазні наночастки використовували для отримання об'ємної кераміки. Для цього наночастки піддавали помелу в планетарному млині у водному середовищі, висушували, додавали пластифікатор (5 % водний розчин полівінілового спирту, 1 мл на 10 г сухої шихти), пресували циліндричні заготовки та спікали в діапазоні температур 900–1150 °С протягом 4 годин.

*Нанесення тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ .* Плівки наносили на попередньо підготовані підкладки з полікристалічного  $Al_2O_3$ . Для покращення адгезії та запобігання злущування плівок поверхня підкладок повинна бути очищена від можливих забруднень як органічної, так і неорганічної природи. Перед нанесенням плівки поверхню підкладок очищали механічно за допомогою паперу, після цього підкладки поміщали в суміш перексодню (30 %) та сірчаної кислоти (1:3) та витримували одну добу. На наступному етапі підкладки промивали дистильованою водою та висушували при 120 °С.

*Методика нанесення тонких плівок.* Тонкі плівки наносили методом spin coating. Суть методу полягає в нанесенні краплі золь-гель розчину на попередньо підготовану підкладку, після чого підкладка піддавалася обертанню з контрольованою швидкістю, в результаті, під дією відцентрової сили гель рівномірно покривав поверхню підкладки. Нанесення проводили за допомогою установки SCI-20 (Novocontrol Technologies GmbH & Co, KG, рис.2.1) при швидкості обертання ~ 3600 об/хв.

Термообробку плівок проводили декількома способами. У першому випадку (повільне висушування) кожен свіжонанесений шар плівки висушували в сушильній шафі при 200-250 °С протягом 30 хв. У другому проводили термоудар: свіжонанесену плівку поміщали в попередньо розігріту до 500 °С піч для швидкої деструкції органічних компонентів гелю. Дану процедуру повторювали при нанесенні кожного шару гелю. Після нанесення 1-3 шарів підкладку з плівкою, як після повільного висушування, так і після



термоудару вносили в попередньо розігріту до 600 °С піч і проводили спікання в діапазоні температур 600-1000 °С, зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв.

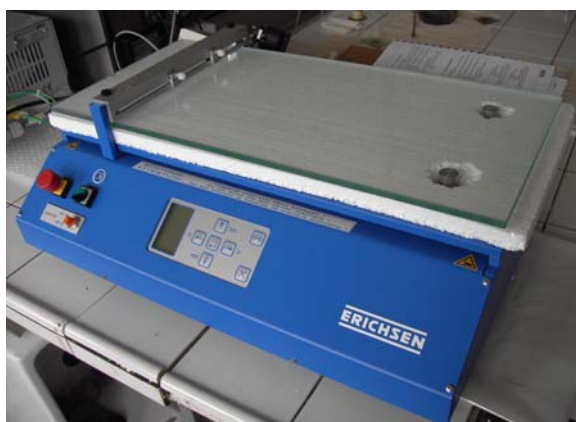


Рисунок 2.1 - SCI-20 – прилад для нанесення тонких плівок.

*Методика нанесення товстих плівок.* Товсті плівки наносили методом type-casting, суть якого полягає в нанесенні спеціально підготованої в'язкої суспензії на підкладку з високим рівнем контролю товщини (до 1 мкм). Плівки наносили за допомогою приладу Film Applicator and Drying Time Recorder COATMASTER 510 (рис.2.2).

Для цього були використані наночастки відповідних твердих розчинів, отримані золь-гель методами, попередньо прожарені при 650-700 °С. Наночастки піддавали помелу в планетарному млині у водному середовищі та сушили при 150 °С. Для нанесення плівок використовували в'язку суспензію, приготовану з відповідних однофазних порошків. Для приготування суспензії брали наважку відповідного порошку та додавали органічні компоненти: ацетилацетон, дибутилфосфат, дибутилфталат, танін, поліметилметакрилат. Дану суміш гомогенізували за допомогою планетарного млина. Отриману в результаті суспензію використовували для нанесення товстих плівок. Сирі плівки наносили з товщиною 60 та 120 мкм. Товщина плівок контролювалася за допомогою спеціального ножа-ємкості. Після нанесення плівки висушували при 150 °С, та проводили термоудар при 500 °С для швидкого видалення

залишків органічних компонентів. На наступному етапі плівки проржарювали в діапазоні температур 800-1200 °С протягом 2 годин.



а



б

Рисунок 2.2 - Прилад для нанесення товстих плівок Film Applicator and Drying Time Recorder Coatmaster 510 (а) та ніж-ємкість для контролю товщини (б)

### 2.3. Методи дослідження та аналізу.

*Гравіметричний аналіз.* Концентрації металів у розчинах  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ ,  $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ,  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  визначали гравіметричним методом. Для встановлення концентрації барію водний розчин  $\text{BaCl}_2$  підкислювали соляною кислотою та проводили осадження розведеною сірчаною кислотою за методикою, описаною в [155]. Для встановлення концентрацій титану та цирконію у відповідних розчинах проводили осадження металів у вигляді гідратованих оксидів, проржарювали та зважували [156]. Визначення концентрацій ніобію та танталу в етилатах проводили за методикою, описаною в [157].

*Термічний аналіз.* Методом термогравіметричного (ТГ), аналізу на установці Q-1000 фірми MOM (Угорщина) вивчали термічні ефекти, що супроводжують фазові перетворення при термообробці прекурсорів.

*ІЧ спектроскопія.* Особливості будови комплексів металів ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ), що утворюються в цитратних розчинах вивчали за допомогою ІЧ спектроскопії. ІЧ спектри знімали на спектрометрі Spectrum 100 Perkin Elmer в області  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ . Спектри знімали з тонкого шару розчину, який отримували нанесенням краплини розчину між двома пластинками з КВг.

*Ядерний магнітний резонанс.* Запис спектрів ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) здійснювали з розчинів, поміщених в кварцеву кювету ( $d = 1\text{ мм}$ ). Спектри записували на спектрометрі Avance 400 (Bruker, Німеччина). Як зовнішній стандарт для запису спектрів на ядрах  $^{13}\text{C}$  було використано тетраметилсилан  $((\text{CH}_3)_4\text{Si})$ .

*Рентгенівський фазовий аналіз (РФА).* Дослідження фазового складу полікристалічних зразків та прекурсорів проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН – 4-07 з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням і Ni фільтром ( $\lambda=0.154178\text{ нм}$ ). Зйомку дифрактограми в числовому вигляді проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ, струмі 20 мА і кроком  $0.04^\circ$ , час експонування кожної точки складав 3 секунди. Для розшифровки фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD). Розшифровку фазового складу сполук проводили з використанням комп'ютерної програми Match, розробленої Dr.K. Brandenburg & Dr.H. Putz GbR (Germany). Керамічні зразки перед зйомкою дифрактограмподрібнювали в агатовій ступці та просіювали через капронове сито. Дифрактограми порошоків реакційної суміші порошоків складу  $\text{BaCO}_3\text{-}0.6\text{TiO}_2\text{-}0.4\text{ZrO}_2$  досліджували також *in situ*. Для цього використовували рентгенівський дифрактометр Powder, з приставкою Anton Paar High Temperature Chamber з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням і Ni фільтром ( $\lambda=0.154178\text{ нм}$ ). Зйомку дифрактограми в числовому вигляді проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ, струмі 20 мА і кроком  $0.07^\circ$ , час експонування кожної точки складав 1 секунду. Дослідження проводили в діапазоні температур  $100\text{ – }1000\text{ }^\circ\text{C}$ , зйомку спектрів при цьому проводили через кожні  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Електронна мікроскопія.* Вивчення мікроструктури полікристалічних матеріалів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) (JEOL JXA 840A, Tracor Series II). Скануючий електронний мікроскоп був оснащений спектрометром EDS для проведення хімічного мікроаналізу зерен кераміки. За допомогою SEM визначали структуру і фазовий склад кераміки на основі твердих розчинів типу  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Для зйомок фотографій мікроструктури керамічних зразків за допомогою SEM мікроскопа проводилась механічна поліровка використовуваної поверхні з подальшим термохімічним травленням. Хімічне травлення проводили в розчині, що містить 10 частин концентрованої нітратної, 10 частин плавикової кислот і одну частину дистильованої води. Подальша термічна обробка проводилася при 1000 – 1100 °С протягом 30 хвилин. Мікроструктуру об'ємних керамічних та плівкових зразків досліджували методом SEM, використовуючи зображення поверхні, отримане як на відбитих електронах (BS), так і на електронах вторинної емісії (SEI). Хімічний склад на окремих ділянках розміром 200×200 нм визначали за допомогою мікроаналізу спектрів EDS. Середня похибка визначення співвідношення атомів в досліджуваному складі становила не більше 0,2%. Для проведення мікроструктурних досліджень на всі зразки як провідний матеріал напилювали шар вуглецю.

*Вимірювання електрофізичних властивостей об'ємних керамічних матеріалів.* Вимірювання електрофізичних характеристик матеріалів проводили в широкому частотному діапазоні ( $10^2$ - $10^{14}$  Гц). В діапазоні частот  $10^4$ - $10^6$  Гц електрофізичні характеристики кераміки (частотні залежності діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) і тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ )) вимірювали за допомогою вимірювача добротності VM 560 VM 560 Tesla. Принцип вимірювання, базується на визначенні параметрів LC-коливального контуру на його резонансній частоті. Для цього використовували зразки у формі дисків діаметром 4-5 мм та товщиною до 3-5 мм, на поверхню яких попередньо були нанесені срібні контакти. Розрахунки діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат проводили за формулами:

$$\varepsilon = \frac{11.3(C_1 - C_0)h}{S} \quad (2.11)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_0(Q_1 - Q_0)}{Q_1 Q_0 (C_1 - C_0)} \quad (2.12)$$

де  $C_0, Q_0$  – виміряні значення ємності LC коливального контуру та його електричної добротності;

$C_1, Q_1$  – параметри контуру при паралельному підключенні зразка, що досліджується;

$S$  – площа зразка;

$h$  – товщина зразка.

Похибки визначення величин діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат визначалась з інструментальної похибки визначення добротності контуру та не перевищували 5%.

Дослідження температурних залежностей діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат в радіочастотному діапазоні (1 МГц) проводили за допомогою імпеданс метра Solartron 1260, оснащеного високотемпературною вимірювальною коміркою.

Дослідження нелінійних діелектричних характеристикоб'ємних матеріалів проводили за допомогою схеми (Рис.2.1), зібраної на основі вимірювача добротності VM 560 Tesla та джерела високої напруги - ВС–22. Для проведення вимірювань використовували тонкі пластинки кераміки з товщиною 0.5 мм та площею 4-10 мм<sup>2</sup>. На поверхню пластинок наносили срібне покриття, припаювали контакти та наносили шар полімерного ізолюючого матеріалу для запобігання пробою. Контакти прикріплювали до вимірювача добротності через конденсатори (2, 3 на рис.2.3), які використовували в якості запобіжників для уникнення пошкодження вимірювача добротності в разі пробою зразка. Електричну напругу на зразки подавали паралельно за допомогою джерела постійного струму високої напруги ВС–22 в діапазоні значень  $U \sim 600-3600$  В, що, з врахуванням

товщини зразка становило  $E \sim 1-70$  кВ/см. Вимірювання проводили на частоті 1 МГц.

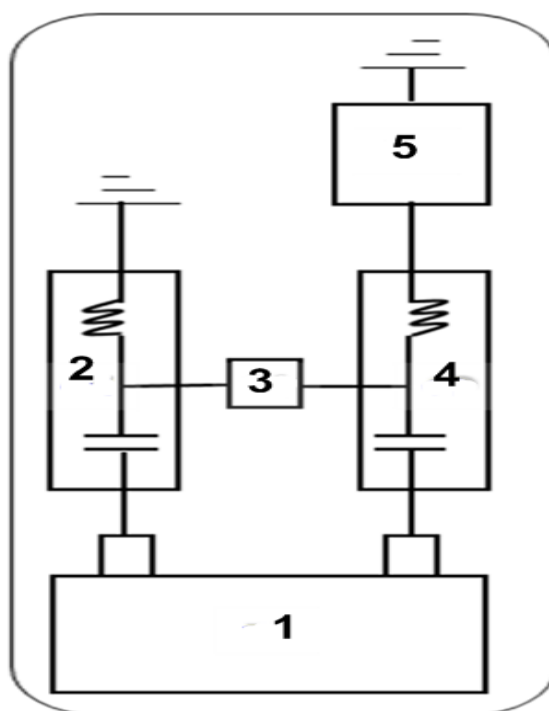


Рисунок 2.3 - Схематичне зображення установки для вимірювання нелінійних властивостей кераміки. 1 – Q-метр (вимірювач добротності); 2, 3 – конектори (конденсатор 10 пФ, резистор 460 кОм); 4 – зразок; 5 – джерело постійного струму (BC-22).

Діелектричні характеристики об'ємних матеріалів в надвисокочастотному діапазоні (1-10 ГГц) досліджували за допомогою мережевого аналізатора Agilent E4980 Precision LCR Meter (Agilent Technologies Inc., США)

*Вимірювання електрофізичних властивостей плівкових матеріалів.* Дослідження діелектричних властивостей тонких плівок в надвисокочастотному діапазоні (14 ГГц) проводили за допомогою резонансних методів [158]. Для дослідження нелінійних властивостей плівкових зразків на їх поверхню методом фотолітографії наносили копланарні хвилеводи. Схематично структуру копланарного хвилевода

зображено на схемі (рис.2.4) металевий хвилевід позначено як білу область, плівку – зеленим кольором, підкладка – заштрихована область.

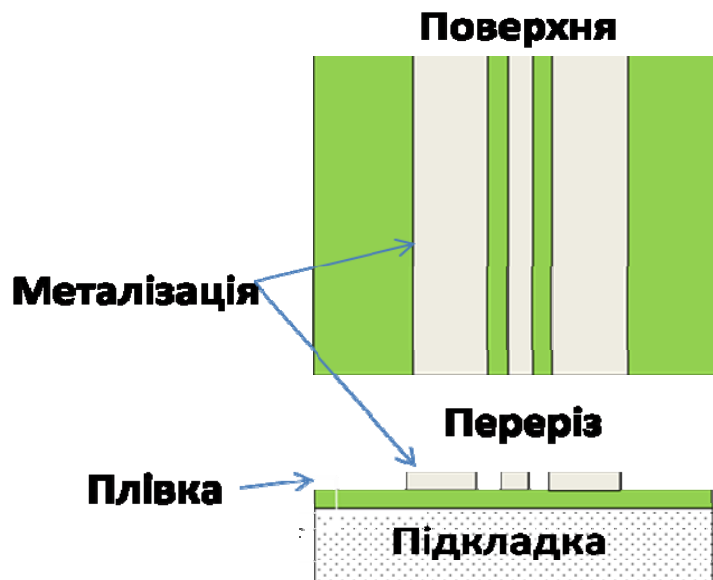


Рисунок 2.4 - Схематичне зображення нанесеного хвилевода на поверхню тонкої плівки

## РОЗДІЛ 3

### ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ З КОМПЛЕКСНИМИ МАГНІЄВМІСНИМИ ДОМІШКАМИ

#### 3.1 Фазовий склад та мікроструктура об'ємних матеріалів на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з різними магнієвмісними домішками.

Як показав аналіз результатів РФА (рис. 3.1), введені в склад твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  магнієвмісні домішки під час термообробки взаємодіють з основною фазою  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з утворенням нових кристалічних фаз. При введенні  $MgO$  в кількості 1 мас. % спостерігається утворення незначної кількості (рис.3.1, крива 2, табл.3.1) додаткової фази  $Mg_2TiO_4$ . Із збільшенням вмісту оксиду магнію до 5 мас. % частка додаткової фази  $Mg_2TiO_4$  в композиті суттєво не збільшується, однак спостерігається утворення інших додаткових фаз ( $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ ,  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ , рис.3.1, крива 3, табл. 3.1).

Згідно з результатами досліджень утворення  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$  та  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  відбувається за участю проміжної фази  $Mg_2TiO_4$ , яка в свою чергу, утворюється з  $MgO$ . Щоб дослідити характер фазоутворення в склад твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  було введено 20 мас.% ортотитанату магнію  $Mg_2TiO_4$ . При цьому було виявлено збільшення кількості додаткових фаз (рис.3.1, крива 4, табл. 3.1). В ході проведення досліджень також було виявлено, що при введенні магнієвмісних добавок спостерігалось зниження температури спікання кераміки  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (BST) від 1500 до 1450 °C та зростання її щільності (табл.3.1).



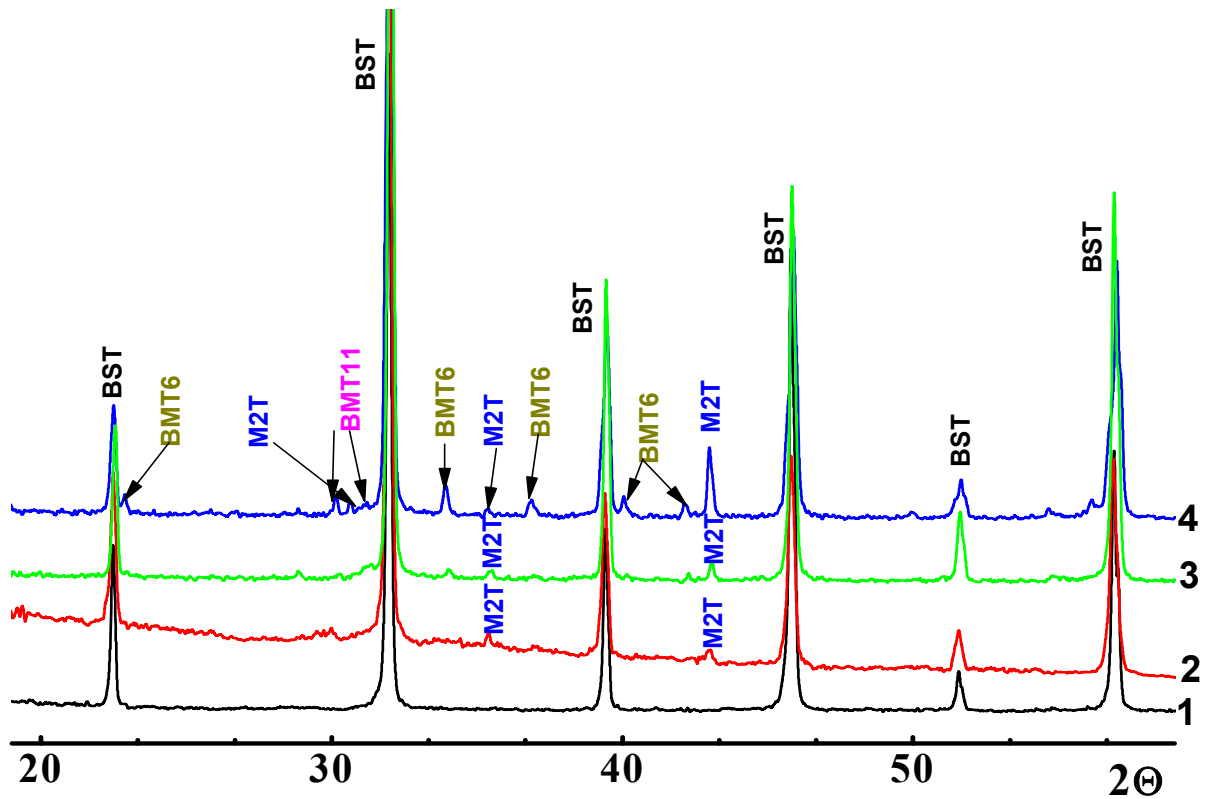


Рисунок 3.1 - Рентгенограми композитних об'ємних матеріалів номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (BST) (1),  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1$  мас. %  $\text{MgO}$  (2),  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 5$  мас. %  $\text{MgO}$  (3),  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 20$  мас. %  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (4). BMT6 –  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ , M2T –  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , BMT11 –  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ .

Аналіз отриманих даних показав, що додавання 1 мас. %  $\text{MgO}$  в склад кераміки  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  не призводить до зміни параметра елементарної ґратки матричної фази (твердого розчину  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ). У випадку додавання 5 мас. %  $\text{MgO}$  спостерігається зменшення параметра ґратки  $a$  від 3.965 для нелегованого твердого розчину  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  до 3.962 Å. Зменшення параметра елементарної ґратки стає більш суттєвим у випадку додавання 20 мас. %  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (табл.3.1). Даний факт може бути поясненим зменшенням в твердому розчині перовскітного типу  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  частки іонів  $\text{Ba}^{2+}$  в результаті утворення індивідуальних сполук  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ , та, як наслідок, зростання в даному твердому розчині частки іонів  $\text{Sr}^{2+}$  іонний радіус якого менший, ніж у барію ( $R_{\text{Sr}^{2+}} < R_{\text{Ba}^{2+}}$ , [17]).

**Таблиця 3.1 - Фазовий склад та кристалографічні параметри кераміки на основі  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (BST) та магнієвмісних композитів**

Номінальний склад	Фазовий склад	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> (відносна густина, %)	Параметр елементарної ґратки $a$ , Å
BST	$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	4.93 (86,4)	3.965±0.001
BST + 1 мас% MgO	$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ; $Mg_2TiO_4$	4.97 (87,4)	3.965±0.001
BST + 5 мас % MgO	$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ; $Mg_2TiO_4$ ; $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ ; $BaMg_6Ti_6O_{19}$	5.17 (90,9)	3.962±0.001
BST +20 мас % $Mg_2TiO_4$	$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ; $Mg_2TiO_4$ ; $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ ; $BaMg_6Ti_6O_{19}$	4.80 (84,5)	3.958±0.001

Дослідження мікроструктури (рис.3.1, а) кераміки на основі твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  показали, що розмір зерен складає 2-5 мкм. В той же час спостерігається наявність пор розміром 1-5 мкм.

Результати досліджень мікроструктури отриманої композитної кераміки на основі твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з магнієвмісними добавками підтвердили достовірність результатів РФА: у всіх зразках присутні зерна додаткових фаз з розмірами 2-8 мкм, кількість та склад яких залежить від типу та кількості домішки.

Як видно з рис. 3.2, б, при введенні 1 мас % MgO в склад твердого розчину  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  утворюється однорідна кераміка з розміром зерен 2-5 мкм (сірого кольору) та включеннями додаткової фази з розміром зерен 1-5 мкм, (зерна чорного кольору). При збільшенні кількості введеного MgO до 5 мас % спостерігається подальша часткова взаємодія домішки з основною фазою  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з рекристалізацією її зерен до 1-5 мкм та утворенням

додаткових кристалічних фаз:  $Mg_2TiO_4$  з розміром зерен 2-8 мкм (включення чорного кольору на рис.3.2, в), та нової кристалічної фази з розміром зерен 5-8 мкм (включення темно-сірого кольору на рис.3.2, в). У випадку введення до складу твердого розчину магнієвмісної добавки  $Mg_2TiO_4$  (20 мас. %) отримана композиційна кераміка характеризується схожим фазовим складом: присутні включення додаткових кристалічних фаз в композитній кераміці спостерігається присутність включень додаткових фаз (рис.3.2, г).

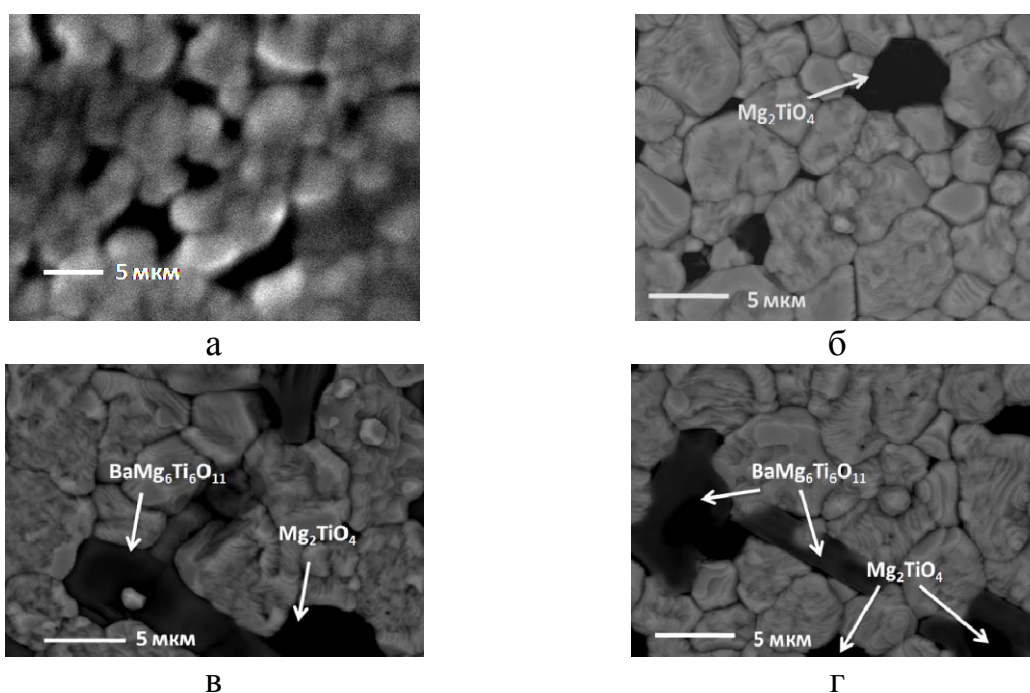


Рисунок 3.2 - SEM-зображення шліфів кераміки номінального складу,  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (а),  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з додаванням 1 мас % MgO (б), 5% мас. MgO (в), та 20% мас.  $Mg_2TiO_4$  (г).

Як показали результати EDX аналізу композиційної кераміки номінального складу  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням 1 мас % MgO (рис.3.3, а), співвідношення вмісту іонів  $Mg^{2+}$  та  $Ti^{4+}$  становить 2:1 (співвідношення інтегральних інтенсивностей піків  $Mg_{K\alpha}$  та  $Ti_{K\alpha}$  становить 2:1) і відповідає формулі  $Mg_2TiO_4$ , що цілком узгоджується з даними РФА (рис.3.1, крива 2, табл. 3.1). Згідно з даними EDX (рис.3.3, в) фази темно сірого кольору відповідає склад  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  (рис.3.3, б)

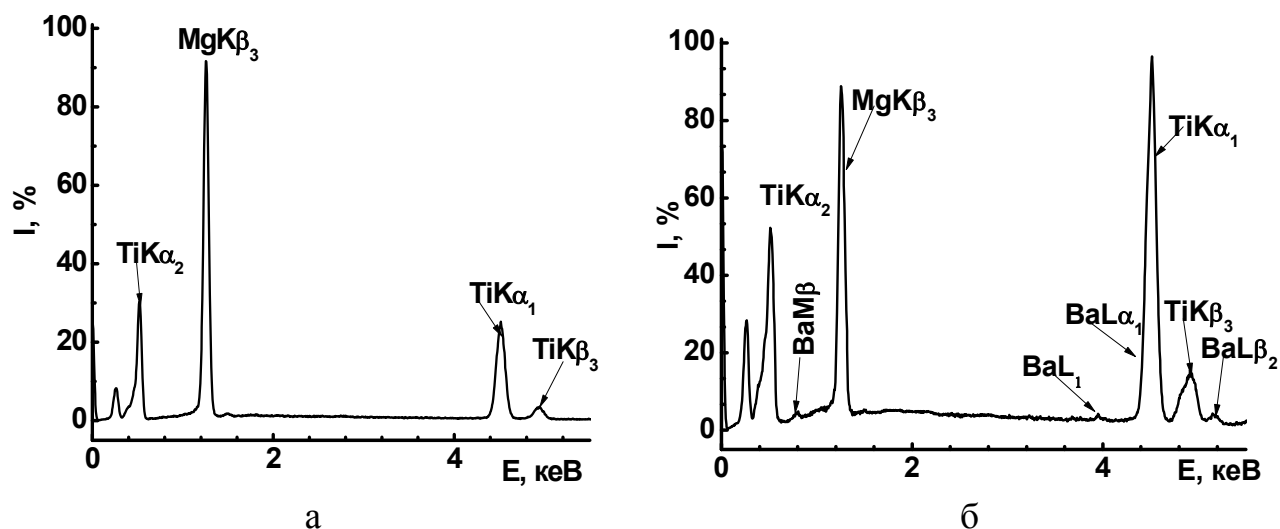


Рисунок 3.3 - рентгенівські EDX спектри додаткових фаз  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (а)  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  (б).

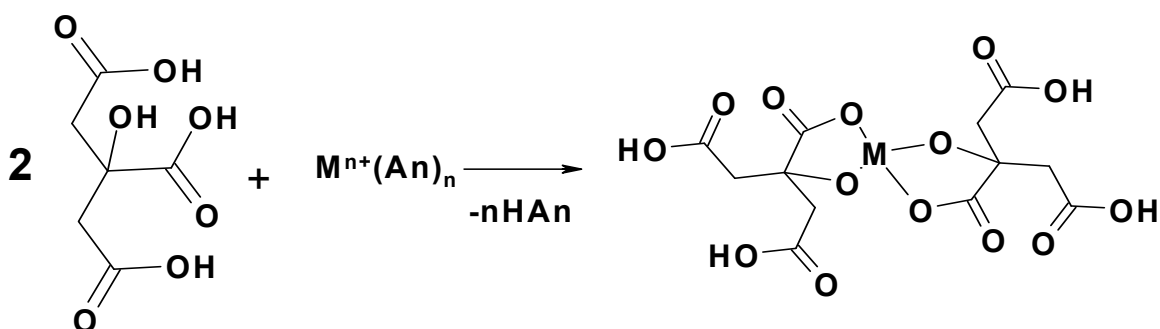
Результати досліджень показали, що додавання Mg-вмісних домішок до твердого розчину BST дозволяє знизити температуру спікання кераміки на 50-75 °С. Основний вклад у зниження температури спікання кераміки  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , на нашу думку, вносить фаза  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ , температура спікання якої, згідно з літературними даними становить 1200-1300 °С [159]. У випадку спікання композитної кераміки на основі твердого розчину  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  в діапазоні температур  $\sim 1420\text{-}1450$  °С спостерігається плавлення додаткової фази  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ , та заповнення пор (рис.3.3, а, б). Також температура спікання може знижуватися внаслідок накопичення іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на границях зерен основної фази, що може стримувати ріст зерен в процесі спікання кераміки [36].

### 3.2 Хімічні процеси при формуванні гелів для отримання твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ золь-гель методом

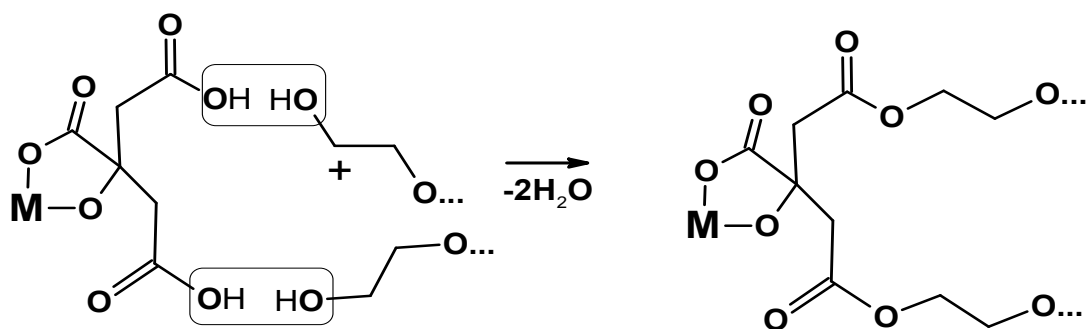
Відомо, що синтез складних оксидних систем «м'якими» методами, зокрема, золь-гель методами, дозволяє отримувати матеріали з високим

ступенем хімічної однорідності (на молекулярному рівні), а також отримувати наночастки, які можуть бути використані при одержанні високо щільної кераміки і товстих плівок методом tape-casting.

Було одержано ряд композиційних магнієвмісних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з додаванням 1 мас %  $MgO$  з використанням модифікованого цитратного методу (метод Печіні). Класичний метод Печіні полягає в утворенні комплексних сполук вихідних металів з лимонною кислотою. При цьому молекули лимонної кислоти координуються до іонів металів бідентатно: за рахунок утворення координаційних зв'язків між карбоксильною та гідроксильною групами молекули лимонної кислоти, які знаходяться при четвертинному атомі карбону [45, 160]:



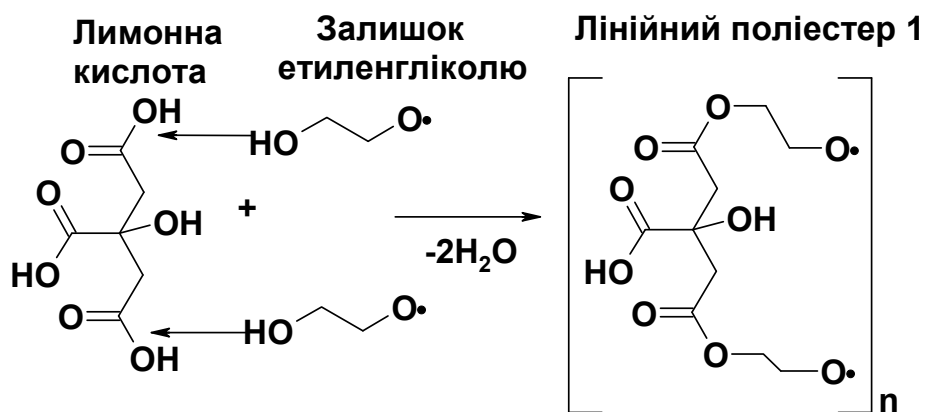
На наступному етапі в розчин вводять етиленгліколь та нагрівають. При цьому кінцеві карбоксильні групи лимонної кислоти вступають в реакцію конденсації з гідроксильними групами етиленгліколю з утворенням поліестеру:



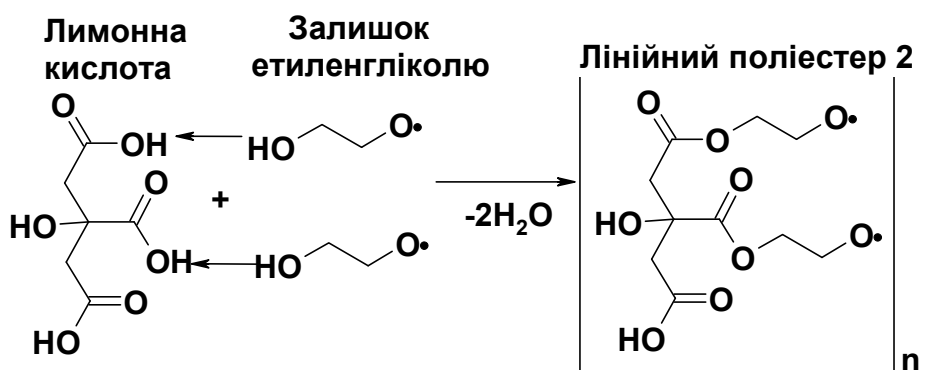
Для утворення комплексів важливим є дотримання значення рН  $\sim 7-9$ , контроль якого здійснюють шляхом додавання до реакційної суміші водного розчину аміаку. Однак вода, як відомо, характеризується високим значенням поверхневого натягу ( $72.75 \cdot 10^{-3}$  Н/м при 20 °С) [161], що може призвести до підвищення поверхневого натягу кінцевого гелю. Високий поверхневий натяг, як відомо, сприяє зниженню площі розтікання рідин. Отже, у випадку використання гелю, отриманого методом Печіні для нанесення плівок, наприклад методом spin coating, наявність значної кількості води в розчині може погіршити адгезію розчину до підкладки. Тому для пониження поверхневого натягу полімерного гелю важливо знизити вміст води в полімерному розчині.

Для отримання гелів з низьким вмістом води було розроблено модифіковану методику, суть якої полягає в отриманні на першому етапі гелю за реакцією поліестерифікації етиленгліколю та лимонної кислоти. На другому етапі в склад гелю вводили сполуки металів: титану, барію та стронцію.

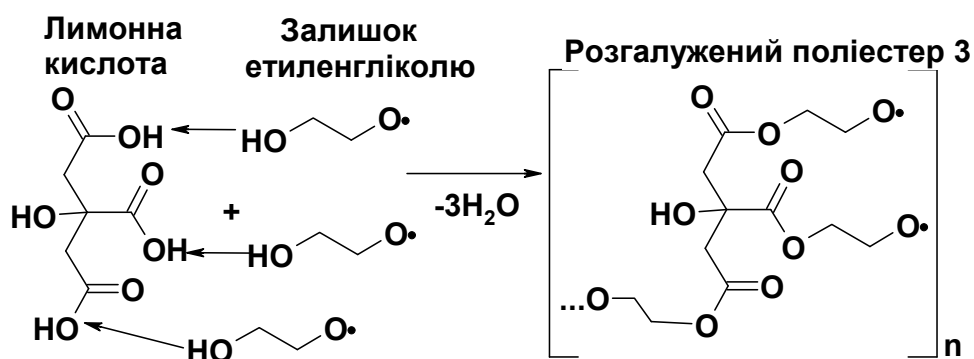
*Формування полімерної матриці.* Як полімерну матрицю було використано поліестер лимонної кислоти та етиленгліколю. При взаємодії етиленгліколю та лимонної кислоти можна припустити утворення трьох типів продуктів конденсації [48]. Так, у випадку проходження реакції конденсації між гідроксильними групами етиленгліколю та карбоксильними групами при аліфатичних атомах карбону утворюється лінійний полімер (лінійний поліестер 1), який характеризується наявністю вільної (здатної до координації) карбоксильної групи при четвертинному атомі карбону [6]:



В разі взаємодії карбоксильної групи при аліфатичному та четвертинному атомах карбону утворюється лінійний полімер з вільною карбоксильною групою, але вже при другому аліфатичному атомі карбону (лінійний поліестер 2) [6]:



І у випадку взаємодії всіх трьох карбоксильних лимонної кислоти з гідроксильними групами молекул етиленгліколю відбувається утворення розгалуженого полімеру (розгалужений поліестер 3) [6]:



Результати спектроскопії  $^{13}\text{C}$  ЯМР продукту поліконденсації етиленгліколю з лимонною кислотою показали, що полімерна матриця містить різні типи поліестерів (рис.3.4, крива 2). Про це свідчить наявність в спектрі поліестеру сигналів естерних груп при аліфатичних атомах карбону (сигнал  $a'$ ), значення хімічного зсуву для яких становить 171.91 м.ч.. Сигнал при 174.17 м.ч. (сигнал  $b_1$ ), відноситься до карбоксильних груп лимонної кислоти при вторинному атомі карбону, не задіяних в реакції естерифікації. Сигнал при 175.31 м.ч. (сигнал  $b'$ ) відноситься до естерної групи, утвореної в результаті взаємодії гідроксильних груп етиленгліколю з центральною (при четвертинному атомі карбону) карбоксильною групою. Сигнал при 177.27 м.ч. (сигнал  $a_1$ ) відноситься до карбоксильної групи при четвертинному атомі карбону, не задіяної в реакції естерифікації з етиленгліколем [3].

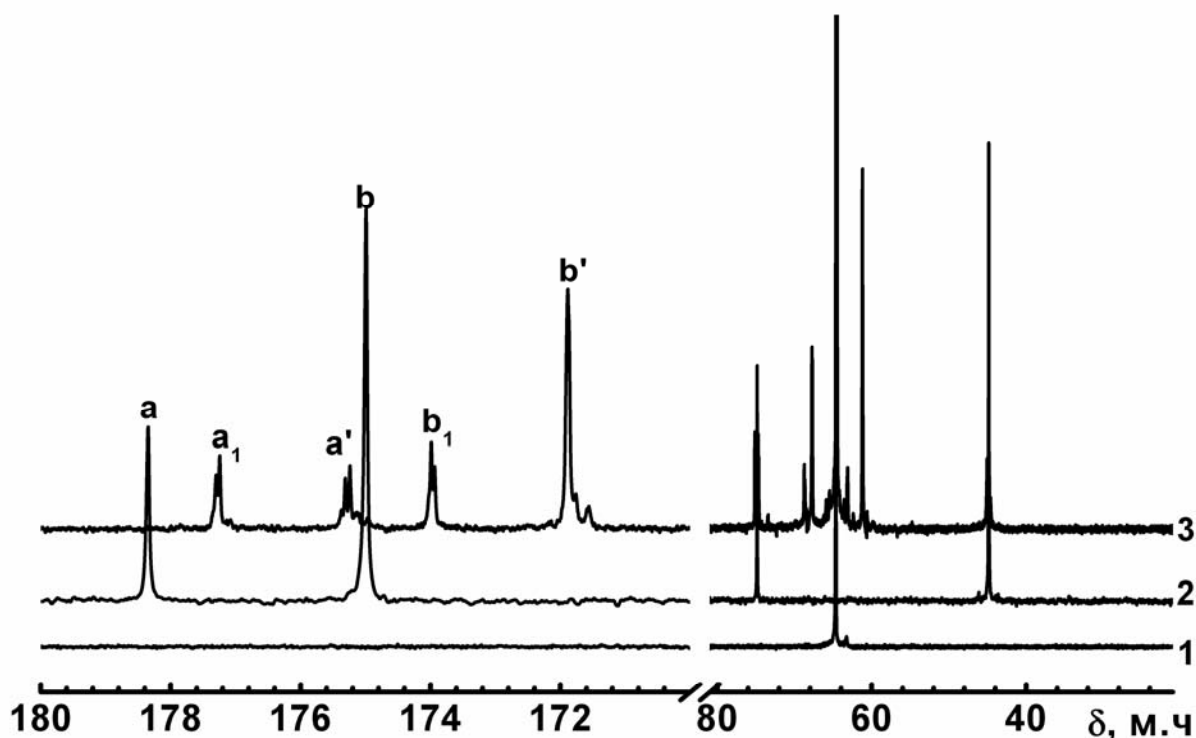


Рисунок 3.4 –  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри етиленгліколю (1), лимонної кислоти (2) та продукту їх взаємодії (3).



Для синтезу наночасток номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас.}\%$   $\text{MgO}$  в отриманий гель в перерахунку на 1 моль використаної лимонної кислоти вводили сполуки металів в наступних кількостях:  $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}i\text{Pr})_2$  в ізопропанолі – 0.1 моль,  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$  –,  $\text{Sr}(\text{Ac})_2$  – та  $\text{Mg}(\text{Ac})_2$  в оцтовій кислоті – 0.06, 0.04 та 0.005 моль, відповідно.

На спектрах полімерного гелю після введення до його складу діацетилацетонатудиізопропілату титану (IV) спостерігається зміщення сигналів, що відносяться до карбоксильних груп при вторинному атомі Карбону, як задіяних (від 174.17 до 173.87 м.ч.), так і не задіяних (від 171.91 до 171.77 м.ч.) в реакції естерифікації (рис. 3.5, крива 3) в сторону слабкого поля. Даний факт свідчить про координацію цієї карбоксильної групи до іона титану (IV) [162]. В той же час введення в склад полімерного гелю ацетатів барію та стронцію не відобразилося на спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР (рис.3.5., криві 4, 5), що може свідчити про відсутність взаємодії іонів барію і стронцію з полімерним гелем в даних умовах.

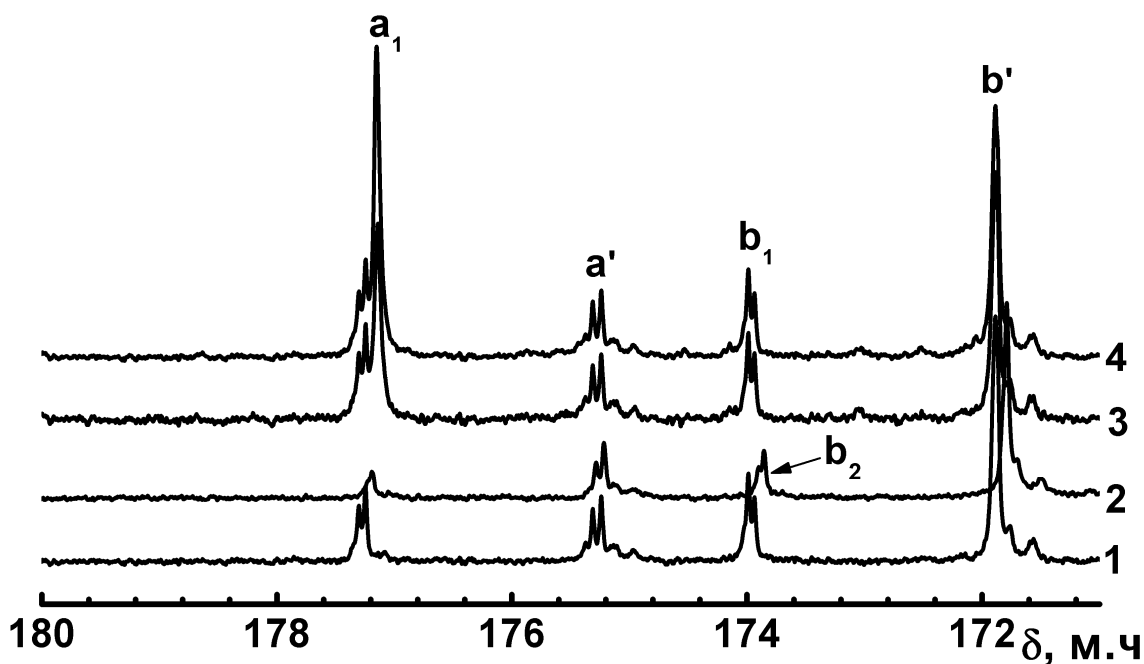


Рисунок 3.5 -  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полімерної матриці (1) та полімерної матриці в присутності іонів  $\text{Ti}^{4+}$  (2)  $\text{Ba}^{2+}$  (3),  $\text{Sr}^{2+}$  (4).

В ІЧ-спектрах продуктів взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем ідентифікуються широкі смуги поглинання в області  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  і близько  $1635\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.6, крива 1), пов'язані з наявністю води та етиленгліколю. Смуги при  $2960$  та  $2880\text{ см}^{-1}$  відносяться до коливань зв'язків С-Н метильних та метиленових груп складових компонентів гелю (СА, ЕГ). При  $1736\text{ см}^{-1}$  спостерігається інтенсивна смуга та плече при  $1655\text{ см}^{-1}$ , що відносяться до коливань подвійного зв'язку вільних та координованих карбоксильних груп лимонної кислоти, відповідно [163].

При введенні в склад полімерного гелю діацетилацетонату діізопропілату титану (IV) на ІЧ спектрі спостерігається незначний зсув валентних коливань груп (С-О) в область низьких частот (рис.3.6, крива 2), що свідчить про координацію карбоксильних груп до іонів  $\text{Ti}^{4+}$  [4]. Цей факт підтверджується присутністю в ІЧ спектрах розщеплених смуг в області  $1605\text{ см}^{-1}$  і  $1400\text{ см}^{-1}$ , що відповідають  $\nu_s$  координованих (зв'язаних) груп  $\text{COO}^-$  ( $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  і  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) (рис.3.6, крива 2).

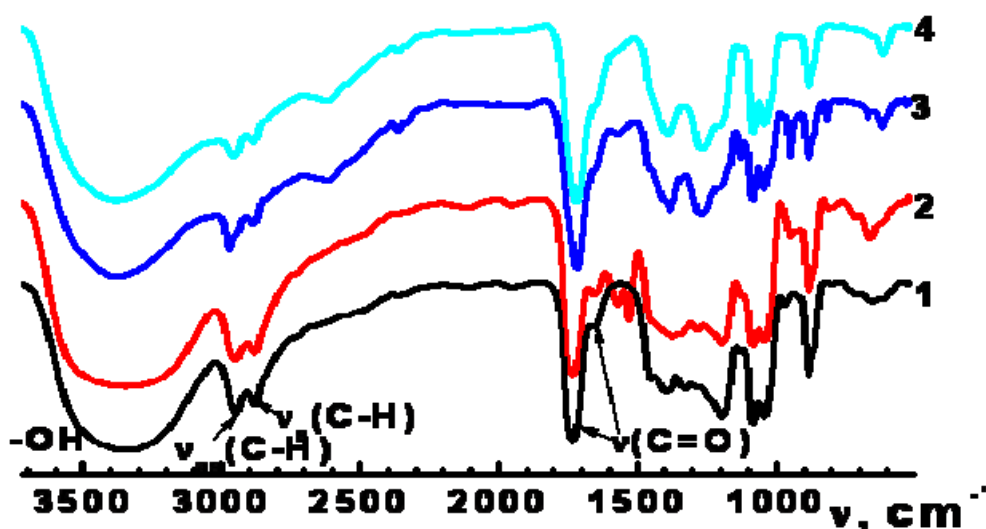
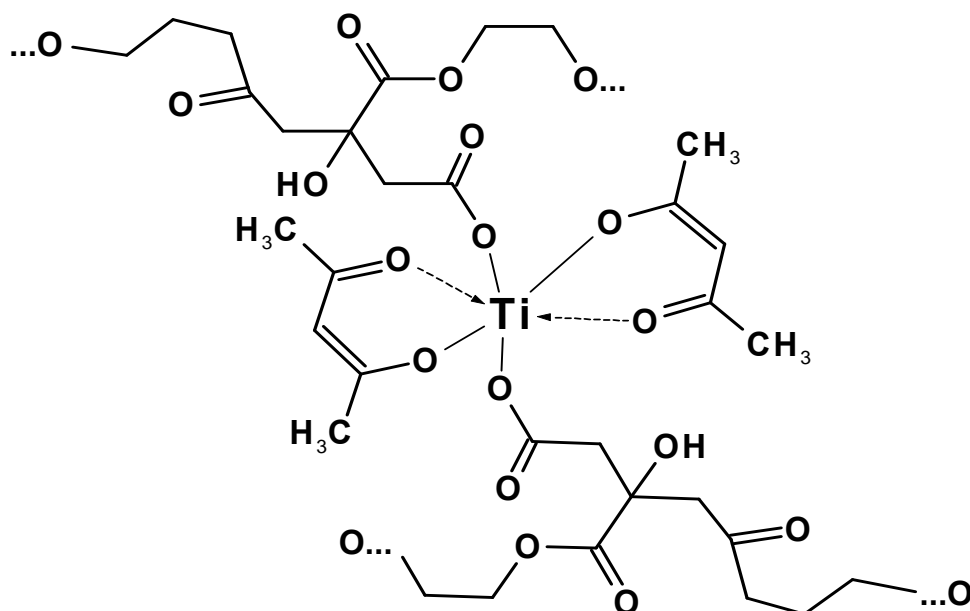


Рисунок 3.6 - ІЧ спектри полімерної матриці (1), та полімерної матриці в присутності йонів металів:  $\text{Ti}^{4+}$  (2),  $\text{Ba}^{2+}$  (3) та  $\text{Sr}^{2+}$  (4).

В той же час, при введенні в склад полімерного гелю розчинів ацетатів барію або стронцію майже не призводить до змін положення основних смуг в

ІЧ спектру полімерного гелю (рис.3.6, криві 3, 4), що підтверджує припущення про відсутність координаційних зв'язків іонів  $Ba^{2+}$  і  $Sr^{2+}$  з цитратними фрагментами полімерної матриці.

Виходячи з аналізу даних  $^{13}C$  ЯМР та ІЧ-спектроскопії можна припустити, що в полімерному гелі іон  $Ti^{4+}$  координує дисоційовані карбоксильні групи цитрату, при цьому в координаційній сфері йона-комплексоутворювача залишаються вільні координаційні місця, оскільки для  $Ti^{4+}$  характерне КЧ=6 [164-166]. Ймовірно, координаційна сфера йону  $Ti^{4+}$  доповнюється за рахунок присутній в полімерній матриці молекул ацетилацетону або ізопропанолу. Враховуючи, що ацетилацетон є лігандом більш сильного поля, ніж ізопропанол, то вакантні місця в координаційній сфері йону  $Ti^{4+}$  будуть зайняті бідентатно координованими молекулами ацетилацетону. Отже, гіпотетична модель будови фрагменту координаційного полімеру буде мати наступний вигляд:



Таким чином, формування золь-гель розчину при отриманні матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  супроводжується утворенням полімерних координаційних сполук за участю іонів  $Ti^{4+}$  та карбоксильних груп молекул

поліестеру, не задіяних в реакції етерифікації. Іони барію та стронцію в даних умовах участі в координації до залишків лимонної кислоти не беруть.

### 3.3 Отримання наночастинок на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ + 1 % MgO золь-гель методом

Для вивчення фазових перетворень при формуванні кристалічної структури твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  отриманий золь-гель розчин упарювали та піддавали піролізу. Продукти піролізу досліджували методами термогравіметричного (ДТА), та рентгенофазового (РФА) аналізу. Згідно з результатами ДТА продуктів піролізу гелю (рис.3.7) на кривій ТГ дві ділянки втрати маси, яким відповідають два екзотермічні піки та кривій ДТА. Основна втрата маси та інтенсивний екзотермічний ефект спостерігаються при температурах 420-430 °С і пов'язані з розкладанням та окисненням органічних компонентів полімерної матриці. Подальша втрата маси та екзотермічний ефект в інтервалі температур 600-620 °С пов'язані з утворення кристалічної фази BST.

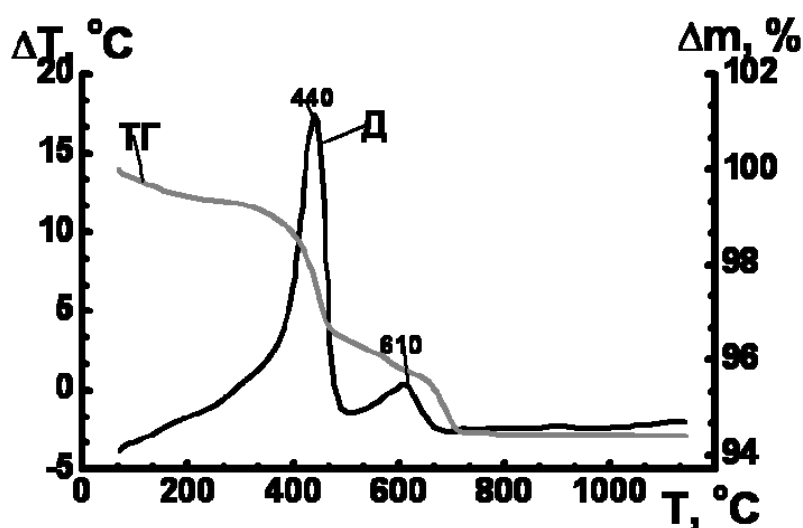


Рисунок 3.7. - Термогравіграми продукту піролізу гелю при отриманні наночастинок номінального складу  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ .

Утворення кристалічної структури підтверджують дані РФА (Рис.3.1.7). Згідно з результатами РФА однофазні наночастки BST починають формуватися при 600 °С. Варто зазначити, що у випадку з твердими розчинами BST, отриманими золь-гель методом на відміну твердих розчинів BST та магнієвмісних композитів, отриманих твердофазним методом (рис.3.8), на рентгенівських дифрактограмах відсутні піки, притаманні Mg-вмісним фазам.

Для встановлення можливості утворення незначних кількостей додаткових фаз, наприклад  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  та  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$ , утворення яких виявлено при отриманні композитів твердофазним методом було проведено розрахунок параметрів елементарної комірки. В результаті виявлено, що параметр ґратки  $a$  для наночасток номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас}\% \text{ MgO}$ , отриманого золь-гель методом становить  $3.965 \pm 0.001 \text{ \AA}$  і повністю співпадає зі значенням даного параметра для твердого розчину  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  без додавання магнієвмісних домішок (табл.3.1).

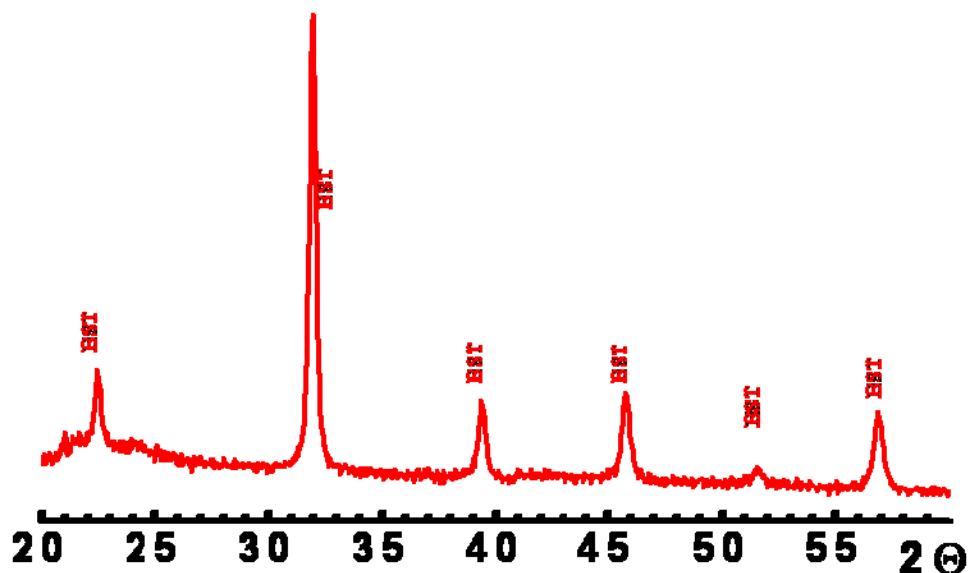


Рисунок 3.8 - Рентгенограма наночасток номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас}\% \text{ MgO}$ , синтезованих золь-гель методом при 900 °С.  
BST –  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$

Відсутність магнієвмісних фаз, а також впливу на кристалографічні параметри можна пояснити низьким їх вмістом і рівномірним розподілом в основній фазі, що не дозволяє виявити їх методом РФА

### 3.4 Отримання тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу плівок  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$  (рис.3.9) показав, що утворення кристалічної фази типу перовськіту як і у випадку з наночастками спостерігається при температурі  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис.3.9, крива 4) і відбувається в одну стадію без участі проміжних фаз. На дифрактограмах тонких плівок присутні піки основної фази типу перовськіту та підкладки, що пов'язано з низькою товщиною плівок. Варто зазначити, що згідно з даними РФА плівки є однофазними.

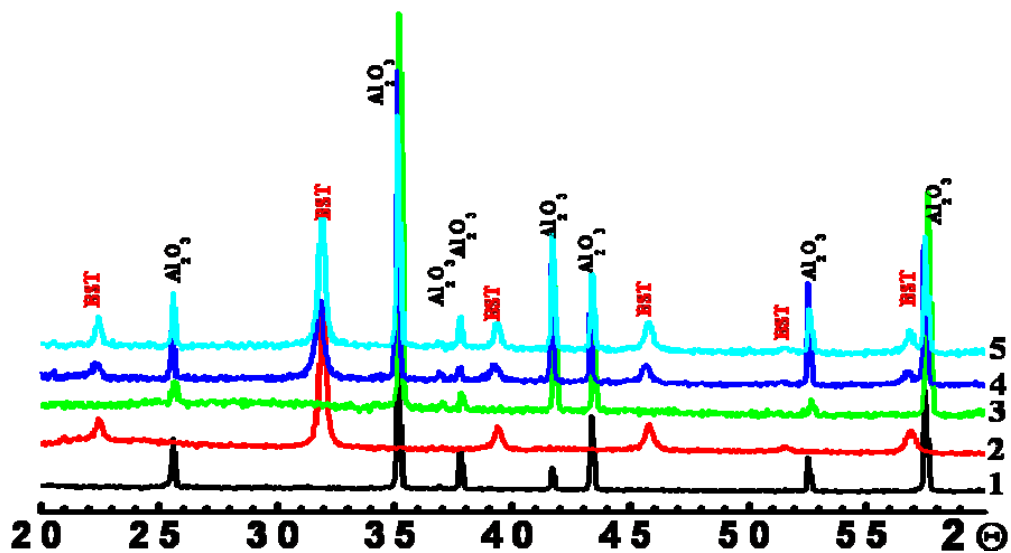


Рисунок 3.9 - Рентгенівські дифрактограми підкладки (1), наночасток номінального складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ , отриманих при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (2), та тонких плівок номінального складу  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ , спечених при  $500$  (3),  $600$  (4) та  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . BST –  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ .

Відсутність додаткових фаз на дифрактограмах можна пояснити, як і у випадку з наночастками, низьким їх вмістом та рівномірним розподілом в основній фазі. Встановлено, що в тонких плівках номінально складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас \% MgO}$  спостерігається збільшення параметра кристалічної ґратки:  $a = 3.971 \pm 0.001 \text{ \AA}$  у порівнянні з наночастками, що може бути пов'язано з впливом підкладки [167].

Отримані плівки досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Показано, що плівки, отримані при повільній попередній термообробці (висушування при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та спечені в діапазоні температур  $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  характеризуються наявністю значної кількості різноманітних дефектів: тріщин, відшарувань від підкладки (рис. 3.10, а). При застосуванні термоудару (попередня термообробка при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) плівки характеризуються значно меншою кількістю тріщин, вищою щільністю, не спостерігається відшарування плівки від підкладки (рис. 3.10, б).

Встановлено, що товщина тонких плівок на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас \% MgO}$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) нанесених в три шари і спечених в діапазоні температур  $600\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  становила  $\sim 450 \pm 30 \text{ нм}$ , незалежно від концентрації стронцію.

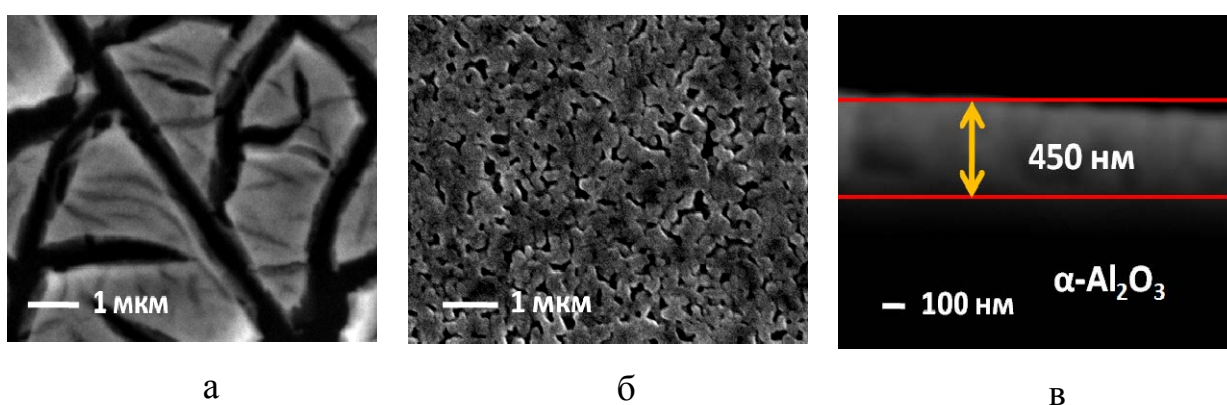


Рисунок 3.10 - SEM-зображення поверхні тонких плівок номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас \% MgO}$ , отриманих при повільній термообробці (а) та із застосуванням термоудару (б), а також перерізу тонкої плівки того ж складу, отриманої із застосуванням термоудару (в).

Вплив режимів термообробки мікроструктурні характеристики плівок може бути пояснено наступним чином. При повільному висушуванні плівки на першій стадії відбувається видалення етиленгліколю, що призводить до збільшення концентрації поліестеру з високою молекулярною масою, що призводить до формування в'язких та твердих часток полімеру (даний процес можна спостерігати візуально неозброєним оком). Саме на даному етапі утворюються переважна більшість дефектів: пор, тріщин та відшарувань від підкладки. Однак, якщо свіжо нанесену плівку нагрівати з великою швидкістю (понад 200 °C) до температур 400-500 °C менше ніж за 1 хв, швидка деструкція та окиснення фрагментів полімеру дозволяють запобігти утворенню дефектів на даній стадії термообробки. Даний прийом дозволяє значно підвищити щільність плівкових матеріалів.

### **3.5 Отримання товстих плівок на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .+1 мас % MgO методом tape-casting**

Однофазні наночастки номінального складу  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ .+1 мас % MgO, одержані золь-гель методом і прожарені при 800 °C, були використані для нанесення товстих плівок.

Було виявлено, що плівки, спечені при відносно невисоких температурах (800-1000 °C) характеризуються низькою механічною міцністю, легко обсипаються з підкладок. Підвищити механічну стійкість та адгезію до підкладки вдалося шляхом спікання плівок при температурах 1100-1200 °C. Як показали результати РФА, всі отримані плівки були однофазними. (рис.3.11).



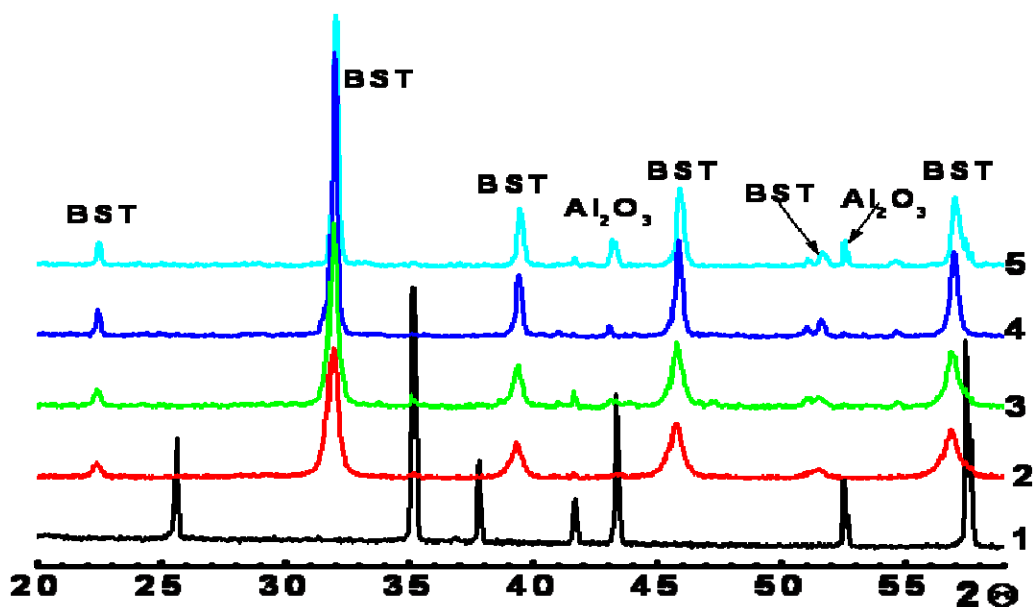


Рисунок 3.11 - Рентгенівські дифрактограми підкладки (1) та нанесених товстих плівок на основі  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$ , після термообробки при температурах: 800 (2), 1000 (3) та 1100 °C (4).

Відсутність магнієвмісних фаз на дифрактограмах, як і у випадку з вихідними наночастками та тонкими плівками можна пояснити рівномірним їх розподілом в об'ємі основної фази та низьким вмістом. На відміну від тонких плівок, на дифрактограмах товстих плівок відсутні піки, притаманні підкладкам з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що пов'язано зі значно більшою їх товщиною.

Методом скануючої електронної мікроскопії були досліджені товсті плівки на основі  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$ , спечені в діапазоні температур 800-1200 °C. Встановлено, що підвищення температури приводить до зростання розмірів зерен товстих плівок та ущільнення їх мікроструктури (рис.3.12).

Дослідження мікроструктури перерізу плівок показали значну залежність їх товщини від температури спікання. Так, при підвищенні температури спікання спостерігається зменшення товщини плівок від 30 мкм для плівки, спеченої при 800 °C, до 20 мкм для плівки, спеченої при 1200 °C (рис.3.12, табл. 3.2). Дані щодо мікроструктурних характеристик товстих плівок  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$  наведено в табл.3.2.

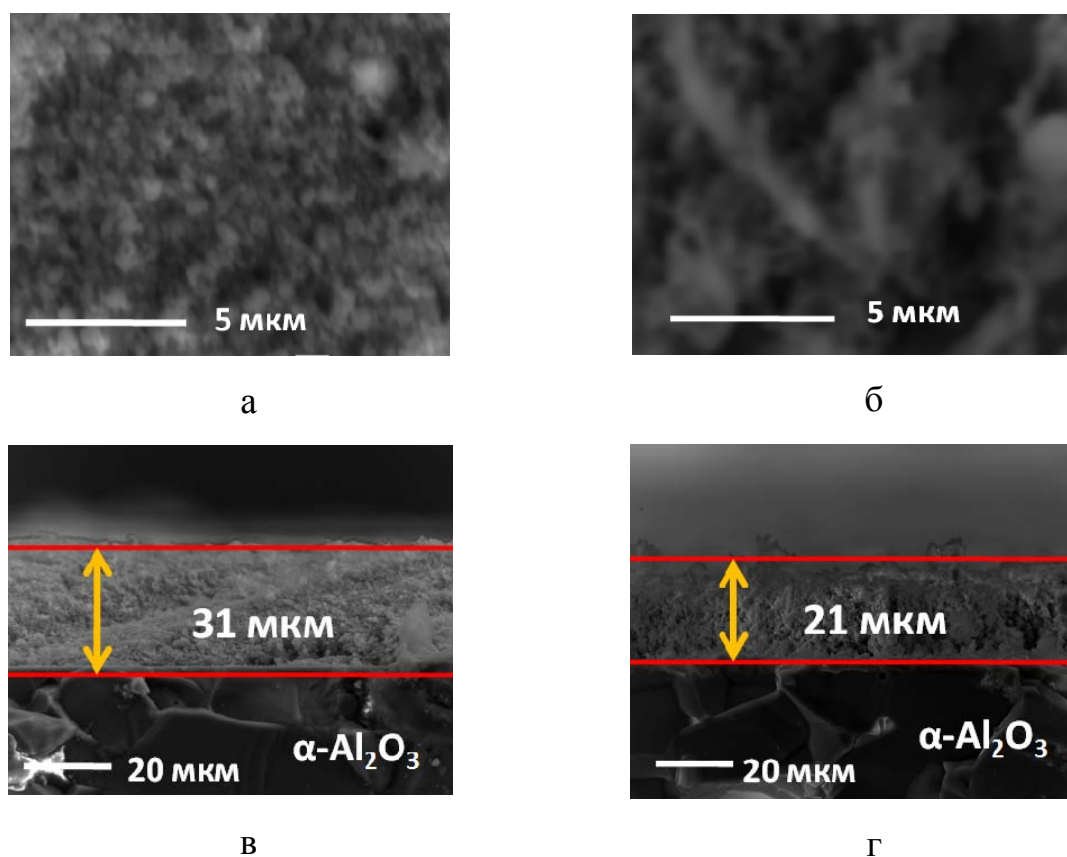


Рисунок 3.12 - SEM- зображення поверхні товстих плівок номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\text{мас.}\% \text{MgO}$ , прожарених при 800 С (а), та 1200 °С (б).

**Таблиця 3.2 – Мікроструктурні характеристики товстих плівок на основі  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1\text{ мас } \% \text{ MgO}$**

$T_{\text{СП}}, ^\circ\text{C}$	Товщина, мкм	$D_{\text{зерна}}, \text{мкм}$
800	31	0.03
1000	28	0.08
1100	25	0.20
1200	21	0.35

Згідно з даними EDX- аналізу (рис.3.13), отримані товсті плівки характеризуються однорідним хімічним складом.

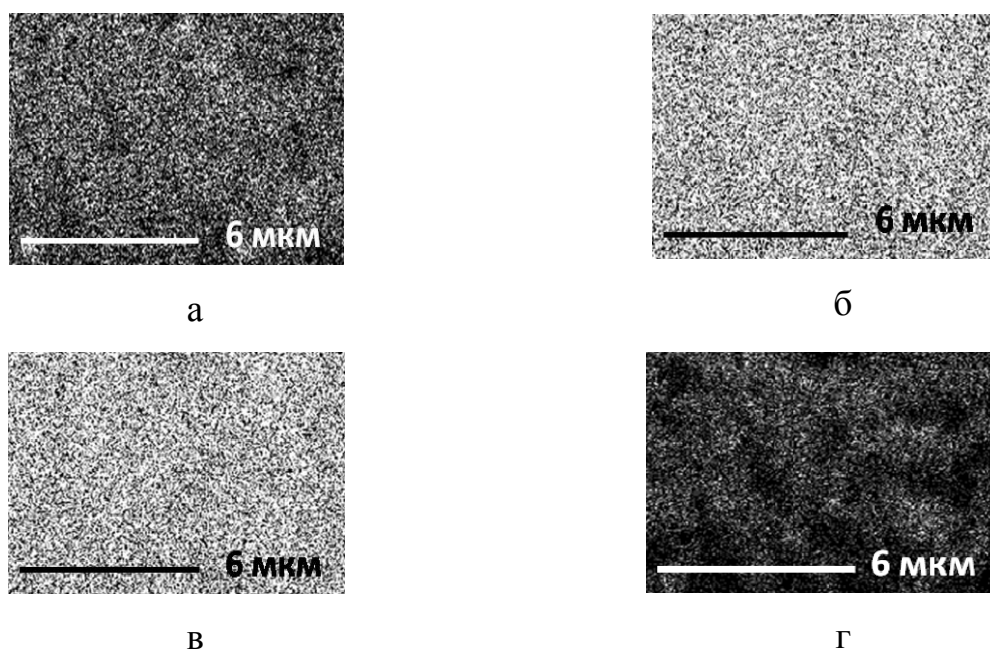


Рисунок 3.13 - Карты розподілу елементів на поверхні плівки: титану (а), стронцію (б), барію (в) та оксигену (г)

### 3.6 Електрофізичні характеристики керамічних композитних матеріалів на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , з магнієвмісними добавками, отриманих твердофазним методом.

Результати вимірювань електрофізичних властивостей в частотному діапазоні  $10^4 - 10^6$  Гц отриманих об'ємних композиційних матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з магнієвмісними домішками показали значну залежність досліджуваних параметрів від типу та вмісту домішки.

Додавання Mg-вмісних домішок впливає на температуру фазового переходу сегнетоелектрик/параелектрик, що характеризується максимумом діелектричної проникності на температурних кривих (рис.3.14). Так, при введенні в склад твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  1-5 мас % MgO приводить до зміщення фазового переходу в сторону низьких температур на 20-50 °C (рис.3.14, а, криві 1-3). Введення 20 мас%  $Mg_2TiO_4$  призводить до зміщення фазового переходу до -70 °C (рис.3.14, крива 4). Зміщення температури фазового переходу може бути пояснене зростанням частки іонів стронцію в

твердому розчині  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  внаслідок виходу з нього частини іонів барію при утворенні додаткових фаз  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  та  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  (див. розділ 3.1). Дане припущення підтверджується зменшенням параметра елементарної ґратки при збільшенні вмісту магнієвих домішок

В результаті зміщень фазового переходу сегнетоелектрик/параелектрик при введенні комплексних магнієвмісних домішок, при кімнатній температурі спостерігаються значні зміни діелектричних параметрів залежно від типу та кількості введеної домішки. Так, введення в склад твердого розчину  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  1 мас % оксиду магнію призводить до зниження діелектричної проникності при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні ( $\epsilon$ , на частоті 1 МГц) від 3000 до 1700, при збільшенні кількості оксиду магнію до 5 мас. % відбувається подальше зниження діелектричної проникності до 1350, а у випадку введення 20 мас % ортитанату магнію діелектрична проникність знижується до 1100 (рис.3.15, табл.3.3).

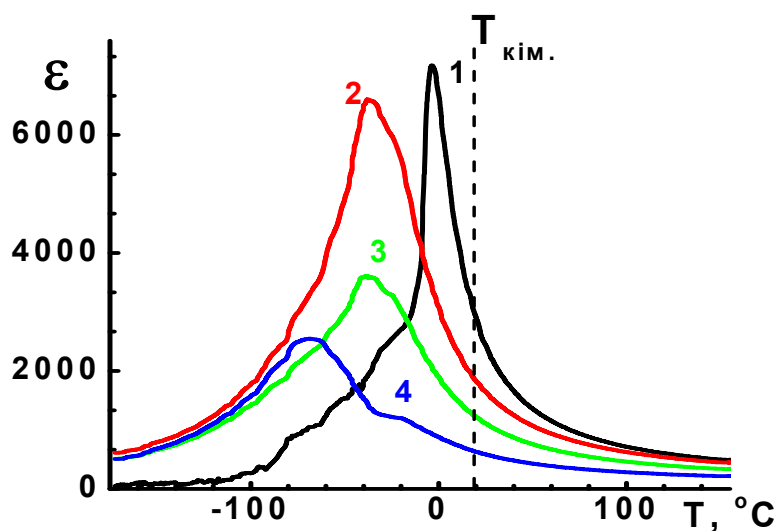


Рисунок 3.14 - Температурні залежності діелектричної проникності кераміки номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (1),  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  - 1% мас.  $\text{MgO}$  (2),  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  - 5% мас.  $\text{MgO}$  (4), і  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  - 20% мас.  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (4). Частота вимірювань – 1 МГц.

Більш суттєвий вплив магнієвмісні домішки чинять на рівень діелектричних втрат. Встановлено, що введення магнійвмісних домішок призводить до зниження  $\text{tg } \delta_{1\text{МГц}}$  від 0,015 для індивідуального  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  до 0.001-0.002 для композитів (рис. 3.15, табл.3.3). Кераміку з найнижчими діелектричними втратами отримано у випадку введення 1 мас. %  $\text{MgO}$ , коли в якості додаткової фази утворюється лише ортотитанат магнію. Однак, при введенні більшої кількості оксиду магнію (5 мас. %) або безпосередньо ортотитанату магнію (20 мас. %), зниження діелектричних втрат є менш значним, що може бути пов'язано з наявністю значної кількості 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  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , який характеризується низьким рівнем втрат в широкому частотному діапазоні ( $\text{tg } \delta_{10\text{ГГц}} \sim 10^{-4}$ , [168]) призводить до значного зниження діелектричної проникності та діелектричних втрат.

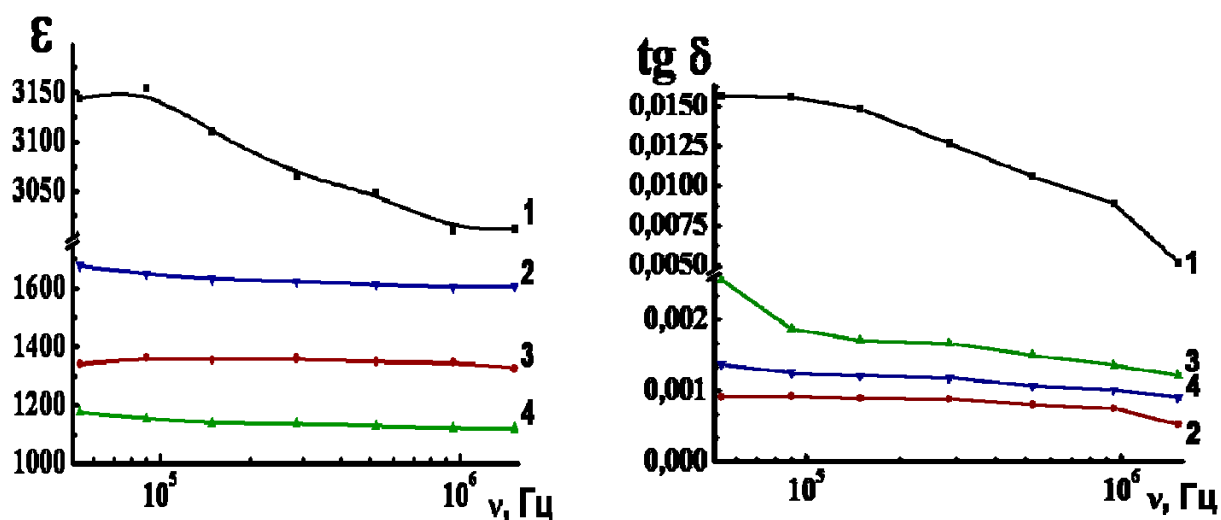


Рисунок 3.15 - Частотні залежності діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат при кімнатній температурі для кераміки номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (1)  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$  (2)  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 5 \text{ мас. \% MgO}$  (3)  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 20 \text{ мас. \% Mg}_2\text{TiO}_4$  (4)

В ході проведення вимірювань нелінійних діелектричних властивостей було виявлено, що кераміка без додавання магнієвмісних добавок

характеризується низькою міцністю до електричного пробою (при прикладенні електричного поля відносно невисокої напруженості (0.5–1 кВ/см) спостерігався пробій зразків), що не дозволило визначити коефіцієнт нелінійності для кераміки номінального складу  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ . Причиною пробою даної кераміки може бути її відносно висока пористість. Для композитних матеріалів пробій спостерігався при значно вищих ( $> 70$  кВ/см) напруженостях електричного поля. Найвищі значення коефіцієнта нелінійності виявлено для композиту, отриманого при додаванні 1 мас. %  $MgO$ . Серед усіх досліджуваних матеріалів саме для цього композиту виявлено найбільш оптимальне поєднання високого значення коефіцієнта нелінійності з низькими діелектричними втратами в радіочастотному діапазоні. (рис.3.16, табл. 3.3).

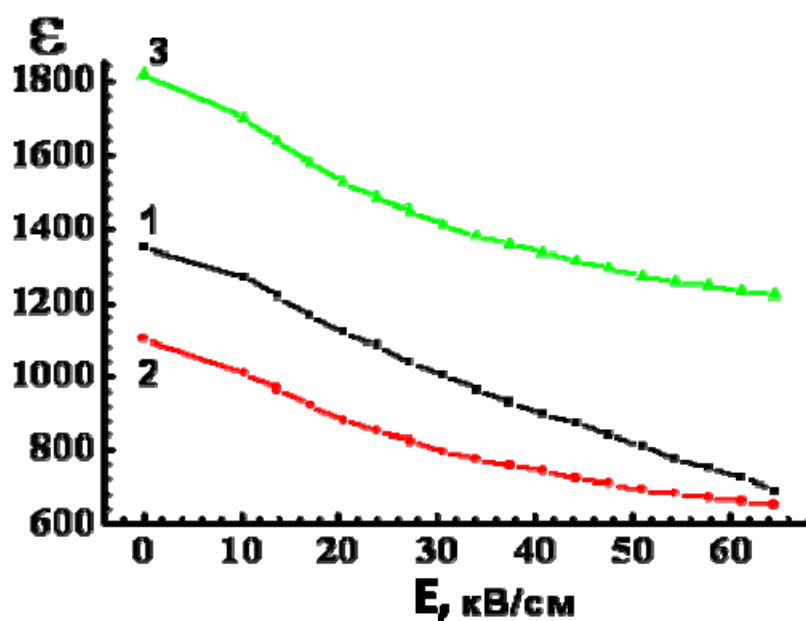


Рисунок 3.16 - Залежності діелектричної проникності від прикладеного електричного поля для керамічки номінального складу:  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 1$  мас. %  $MgO$  (1)  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 5$  мас. %  $MgO$  (2)  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 20$  мас. %  $Mg_2TiO_4$  (3), виміряні при кімнатній температурі на частоті 1 МГц

**Таблиця 3.3 - Порівняння електрофізичних властивостей композитної кераміки на основі  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (BST) з магнієвими домішками. Дані отримано при кімнатній температурі**

Номинальний склад	$T_{сп}, ^\circ C/год$	параметр гратки, $a, \text{Å}$	$\epsilon_{1МГц}$	$tg \delta_{1МГц}$	$\Delta\eta_{R(1 МГц)}$ % ( $E, кВ/см$ )
BST	1500/4	3.965	3000	$9.5 \cdot 10^{-3}$	-
BST+ 1 % MgO	1450/4	3.965	1820	$7.5 \cdot 10^{-4}$	61 (70)
BST+ 5 % MgO	1425/4	3.962	1350	$1.2 \cdot 10^{-3}$	53 (60)
BST+ 20 % $Mg_2TiO_4$	1425/4	3.958	1100	$1.1 \cdot 10^{-3}$	58 (60)

### 3.7 Електрофізичні властивості тонких плівок на основі складів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + 1\text{мас. \% MgO}$

Вимірювання діелектричних властивостей тонких плівок на основі систем твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + 1\% MgO$  в широкому температурному діапазоні в області надвисоких частот (14.3 ГГц) показали суттєву різницю властивостей об'ємних та плівкових матеріалів. Так, тонкі плівки номінального складу  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 1\% MgO$  характеризуються максимумом діелектричної проникності в надвисокочастотному діапазоні при  $-120^\circ C$ , що на  $100^\circ C$  нижче, ніж для кераміки такого ж складу, отриманої твердофазним методом (Рис.3.1.16). Причиною такої суттєвої різниці в температурах Кюрі може бути різний розмір частинок матеріалу, різна ступінь взаємодії Mg-вмісних домішок з основною фазою у випадку об'ємної кераміки і тонких плівок, та рівень розподілу магнієвмісної домішки в об'ємі матеріалу. Зокрема, тонкі плівки отримували золь-гель методом, що дозволяє досягти рівномірного розподілу магнієвмісної домішки у всьому об'ємі плівкового матеріалу, у випадку кераміки, одержаної твердофазним методом магнієвмісні домішки перебувають у вигляді мікророзмірних зерен.

Виявлено, що величини діелектричної проникності для тонких плівок в декілька разів нижчі ( $\epsilon \sim 1800$  - для кераміки та 400 - для тонкої плівки з

номінальним складом  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 1\% MgO$ ), ніж для об'ємних матеріалів такого ж номінального складу (рис.3.17). В той же час величини діелектричних втрат відрізняються не так суттєво ( $\text{tg } \delta \sim 0.01$  для кераміки та плівки). Відмінності в значеннях діелектричної проникності можна пояснити різною щільністю керамічних та плівкових матеріалів.

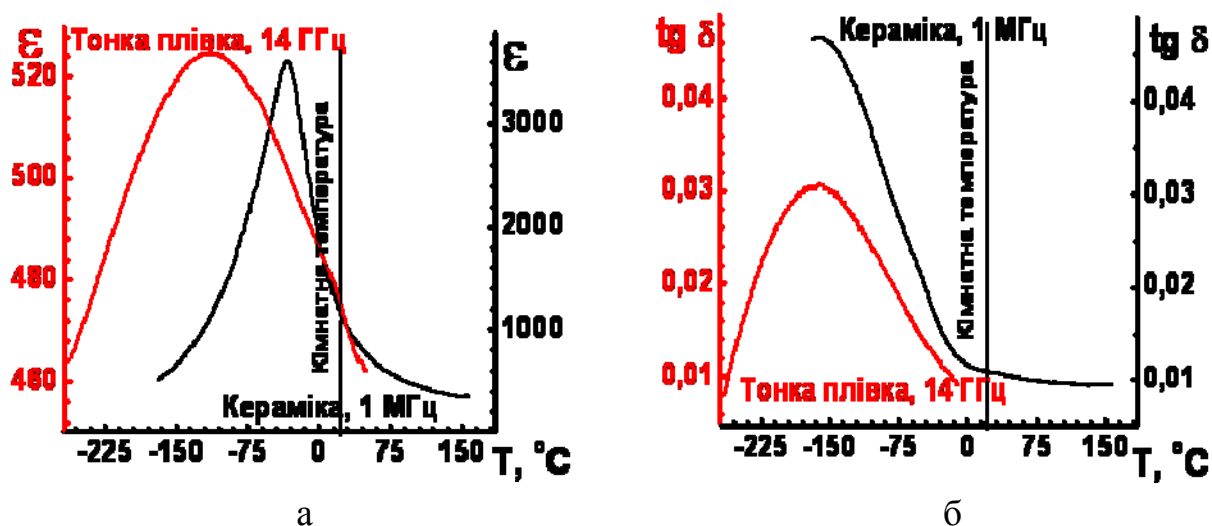


Рисунок 3.17 - Порівняння діелектричних характеристик: діелектричної проникності (а) та тангенса діелектричних втрат (б) об'ємної кераміки та тонких плівок на прикладі складу  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3 + 1 \text{ мас}\% MgO$ . Частота вимірювань керамічних зразків – 1 МГц, токих плівок – 14 ГГц.

В ході досліджень було виявлено значний вплив вмісту стронцію в композитах  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + 1 \text{ мас}\% MgO$  на точку фазового переходу. Положення максимумів діелектричної проникності на температурній шкалі істотно залежить від частки стронцію  $x$  в твердому розчині  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ . Змінюючи  $x$  від 0.6 до 0.3, можна наблизити положення переходу з тетрагональної сегнетоелектричної фази в кубічну параелектричну від  $-180\text{ }^\circ\text{C}$  до кімнатних температур (рис.3.18).

Дані вимірювань нелінійних властивостей тонких плівок при різних температурах наведено в табл.3.4. Згідно з отриманими даними, плівки на основі всіх досліджуваних складів характеризуються схожими значеннями діелектричної проникності вище температури Кюрі. При цьому значення тангенса



діелектричних втрат становили 0.05. Значення коефіцієнта нелінійності при кімнатній температурі для всіх виміряних зразків становило 3-5 %.

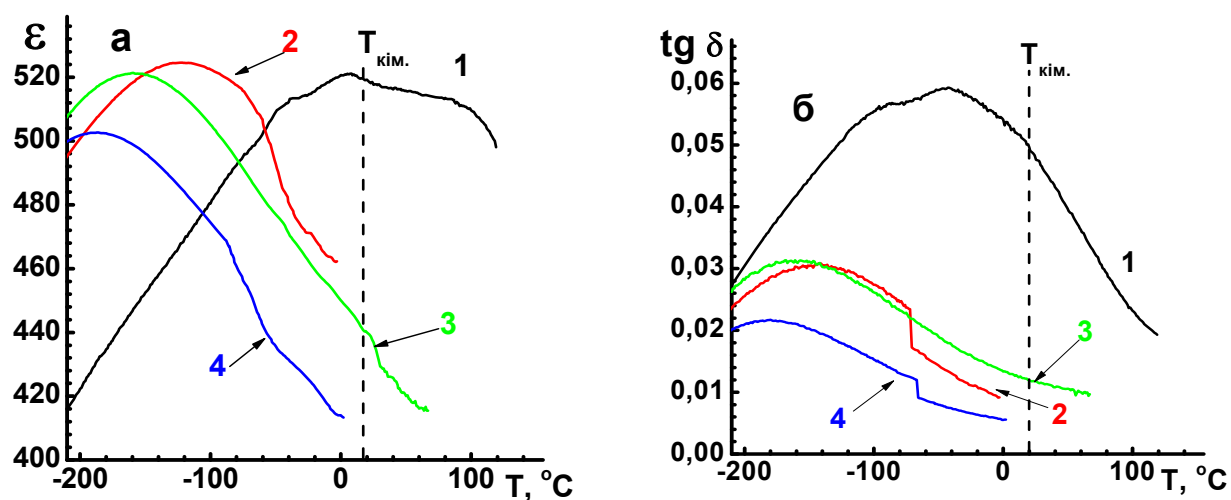


Рисунок 3.18 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса діелектричних втрат (б) тонких плівок на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3+1$  мас %MgO, де  $x= 0.3$  (1),  $0.4$  (2),  $0.5$  (3) і  $0.6$  (4) на частоті 14.3 ГГц.

Таблиця 3.4 - Нелінійні характеристики тонких плівок на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3+1$  мас.% MgO

Номинальний склад	T, °C	$\epsilon_{14ГГц}$	$tg \delta_{14ГГц} \cdot 10^{-3}$	$\eta, \%$ (10 ГГц)
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3+1$ мас.% MgO	-100	480	55	10
	-70	498	57	10
	20	520	49	4
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3+1$ мас.% MgO	-100	522	26	10
	-70	513	21	10
	20	450	12	4
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3+1$ мас.% MgO	-100	506	27	10
	-70	488	20	10
	20	439	10	5
$Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3+1$ мас.% MgO	-100	473	16	10
	-70	451	12	10
	20	410	5	3

Згідно з результатами проведених досліджень, найбільш оптимальним рівнем властивостей при кімнатній температурі характеризуються плівки номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ , які демонструють при кімнатній температурі в НВЧ діапазоні (14.3 ГГц) значення діелектричної проникності  $\epsilon \sim 460$  та діелектричні втрати -  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ .

### 3.8 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$

Електрофізичні характеристики в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) вивчали для плівок, спечених при 1100 та 1200 °С. Виявлено залежність електрофізичних параметрів від температури спікання (рис.3.19).

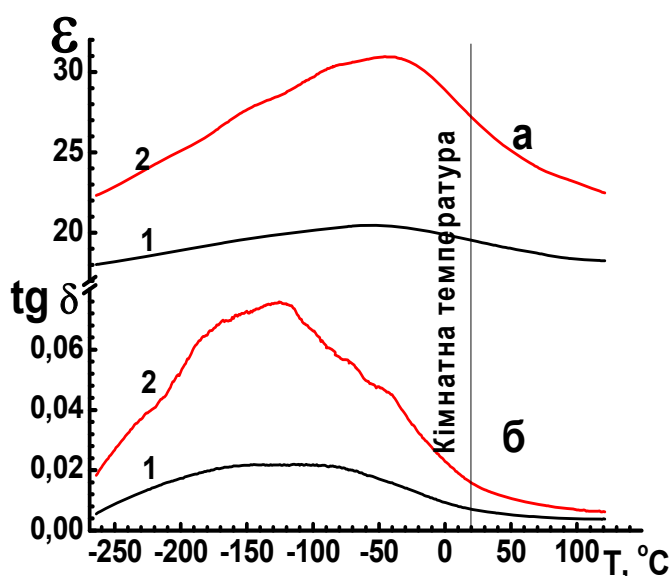


Рисунок 3.19 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) для товстих плівок номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ , прожарених при 1100 (1) та 1200 °С (2)

Так, плівки  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас. \% MgO}$ , спечені при 1200 °С, характеризуються більш яскраво вираженими максимумами діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат порівняно з плівками,

спеченими при 1100 °С (рис.3.19), що може бути пояснено вищим рівнем кристалічності останньої. В той же час товсті плівки характеризуються низькими значеннями діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 20-30$ ), що може бути пов'язано з відносно високою пористістю товстих плівок. Варто зазначити, що рівень діелектричних втрат в таких матеріалах має близькі значення діелектричних втрат в тонких плівках (рис.3.19, б)

### Висновки до розділу 3

1. Показано, що введенні магнієвмісні домішки MgO та  $Mg_2TiO_4$  взаємодіють з основною фазою  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з утворенням додаткових кристалічних фаз  $Mg_2TiO_4$ ,  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  та  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ . Виявлено, що при збільшенні магнієвмісних домішок спостерігається зменшення параметра елементарної ґратки а внаслідок зростання в ньому частки іонів стронцію.

2. Встановлено, що формування золь-гель розчину для отримання матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  супроводжується утворенням полімерних координаційних сполук за участю іонів  $Ti^{4+}$ , іони барю та стронцію участі в координації до поліестеру не беруть. Показано, що цитратний метод Печіні дозволяє отримувати тверді розчини  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та матеріали на їх основі при відносно низьких температурах – 600-700 °С в одну стадію та забезпечує високий рівень хімічної однорідності отримуваних матеріалів.

3. Показано, що щільність тонких плівок може бути значно підвищена при застосуванні термоудару в процесі їх термообробки.

4. Виявлено, що збільшення вмісту магнієвих домішок призводить до зсуву температури фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в сторону низьких температур. Показано, що введення магнієвих домішок в склад  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  в керамічних матеріалах приводить до зниження діелектричної проникності від 3000 в індивідуальному  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  до 1100

для композиту номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 20 \text{ мас } \% \text{Mg}_2\text{TiO}_4$  та до суттєвого зниження рівня діелектричних втрат - на два порядки величини.

5. Встановлено, що серед досліджуваних тонких плівок оптимальним поєднанням електрофізичних характеристик володіють плівки номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$ , для яких при кімнатній температурі характерні значення діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц)  $\epsilon \sim 460$ , і  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ , відповідно, а також коефіцієнта нелінійності (на частоті 10 ГГц)  $\eta_R \sim 3 - 5 \%$ .

6. Показано, що товсті плівки  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{MgO}$  демонструють при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) відносно низькі значення діелектричної проникності  $\epsilon \sim 20 - 30$ , що пов'язано з відносно високою пористістю ( $\sim 40 \%$ ). При цьому рівень діелектричних втрат близький до втрат у тонких плівках –  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ .

## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT)

#### 4.1. Фазові перетворення при отриманні твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ методом твердофазного синтезу

Згідно з даними термогравіметричного аналізу основні втрати маси при твердофазному синтезі твердих розчинів BZT відбуваються в області температур 750-1030 °C (рис.4.1) і пов'язані з розкладанням карбонату барію. Значний ендоефект при температурі 750-825 °C відповідає переходу карбонату барію в метастабільну  $\beta$ -модифікацію (реакція 4.1), яка існує при високих температурах [169]. Дана модифікація спостерігалася на дифрактограмах, знятих *in situ* (рис.4.2). Згідно з даними РФА, отриманими при кімнатній температурі, в діапазоні температур 800-850 °C відбувається фазовий перехід  $\text{TiO}_2$  з модифікації анатазу в рутил (реакція 4.2). Перехід карбонату барію в  $\beta$ -модифікацію визначає початок взаємодії вихідних реагентів. На першому етапі взаємодії відбувається утворення титанату барію (реакція 4.3). Внаслідок зниження активності  $\text{TiO}_2$ , при переході частини анатазу в рутил при 800-850 °C (рис.4.2), частина утвореного  $\text{BaTiO}_3$  взаємодіє з  $\beta$ - $\text{BaCO}_3$  з утворенням ортотитанату барію  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  (реакція 4.4), про що свідчить поява слабого ендоефекту при 850 °C (рис.4.1) та відповідних рефлексів на дифрактограмі (рис.4.2). Ендоефект при 980 °C (рис. 4.1) обумовлений утворенням цирконату барію –  $\text{BaZrO}_3$  (реакція 4.5).

Титанат та цирконат барію утворюються окремо та існують до температури 1200 °C як окремі фази. Однофазний твердий розчин  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  утворюється в діапазоні температур 1300 °C – 1600 °C (реакція 4.6).

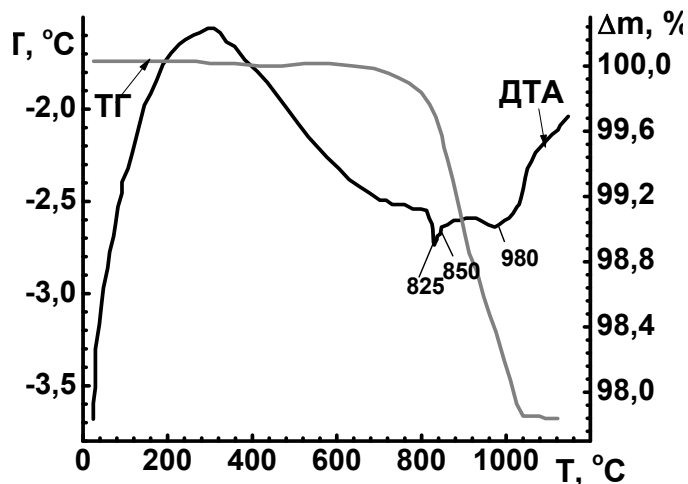


Рисунок 4.1 - Термогравіграми аналізу шихти складу  $\text{BaO}-0.6\text{TiO}_2-0.4\text{ZrO}_2$

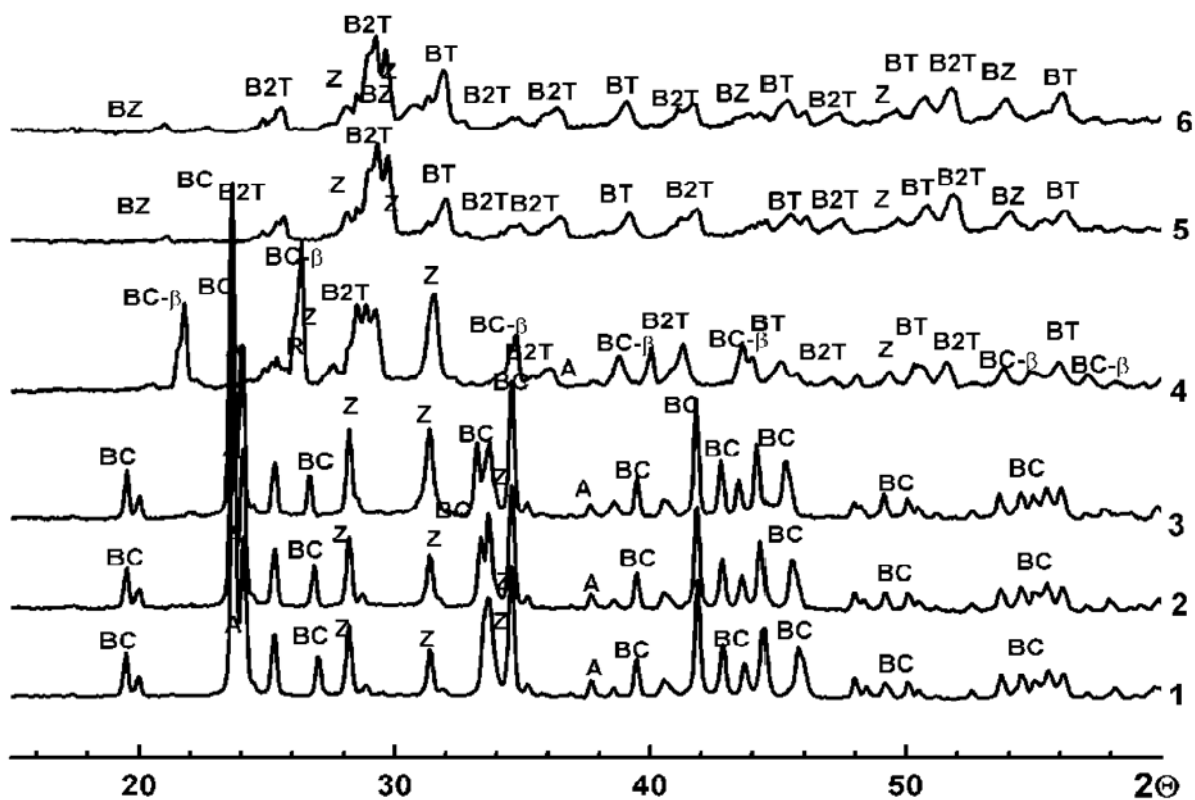
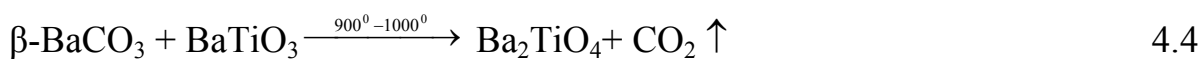
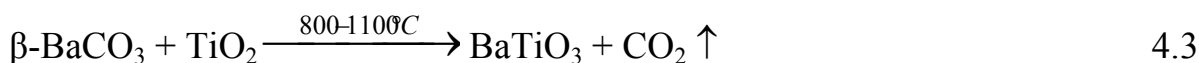
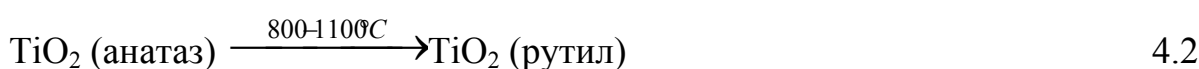


Рисунок 4.2 - Рентгенівські дифрактограми шихти складу  $\text{BaCO}_3-0.6\text{TiO}_2-0.4\text{ZrO}_2$ , зняті *in situ* (6) (1-500 °C, 2-600 °C, 3-700 °C, 4-800 °C, 5-900 °C, 6-1000 °C). BC –  $\text{BaCO}_3$ ; A(R) –  $\text{TiO}_2$  (анатаз/рутил); Z –  $\text{ZrO}_2$ ; B2T –  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ; BT –  $\text{BaTiO}_3$ ; BZ –  $\text{BaZrO}_3$ ; BTZ –  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ .

Аналіз результатів проведених досліджень вказує на багатостадійний характер формування твердого розчину  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , що включає в себе фазові переходи вихідних реагентів ( $\text{TiO}_2$  переходить з більш хімічно активного анатазу в менш активний рутил,  $\text{BaCO}_3$  – навпаки – менш активної  $\alpha$  модифікації в більш активну  $\beta$ ) та утворення проміжних фаз: ортотитанату барію  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  та цирконату барію  $\text{BaZrO}_3$ .

Виходячи з даних термогравіметричного та РФА процеси, що відбуваються при твердофазному методі синтезу твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  можна описати наступною послідовністю хімічних реакцій:



Отримані результати, які свідчать про багатостадійний процес утворення твердих розчинів ВЗТ, не узгоджуються з літературними даними, де автори не виявили додаткових фаз при утворенні твердих розчинів ВЗТ [170]. Даний факт може бути пояснено використанням різних вихідних реагентів, умовами попереднього помолу та прожарювання шихти.

Для полегшення утворення твердого розчину ВЗТ, а також для запобігання появи проміжних фаз (наприклад,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ) в спеченому матеріалі, синтез ВЗТ проводили в два етапи: I етап – окремий синтез титанату та цирконату барію  $\text{BaTiO}_3$  та  $\text{BaZrO}_3$  при 1100 – 1200 °С;





II етап - синтез твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  в процесі їх спікання (1400 - 1650 °С).



Аналіз результатів РФА (рис.4.3) та електронної мікроскопії (рис.4.4.) показав, що спечені керамічні матеріали не у всіх випадках є однофазними. Так, кераміка з низькою концентрацією цирконію ( $0 < x < 0.2$ ), спечена протягом 2 годин, містить слідові кількості додаткової фази вихідного титанату барію. При підвищенні вмісту цирконію ( $0.3 < x < 0.5$ ) в кераміці виявлено додаткову фазу  $\text{Ba}_2(\text{Ti,Zr})_5\text{O}_{12}$  (рис.4.4, б). У випадку проведення спікання протягом 6-8 годин додаткових фаз в кераміці виявлено не було.

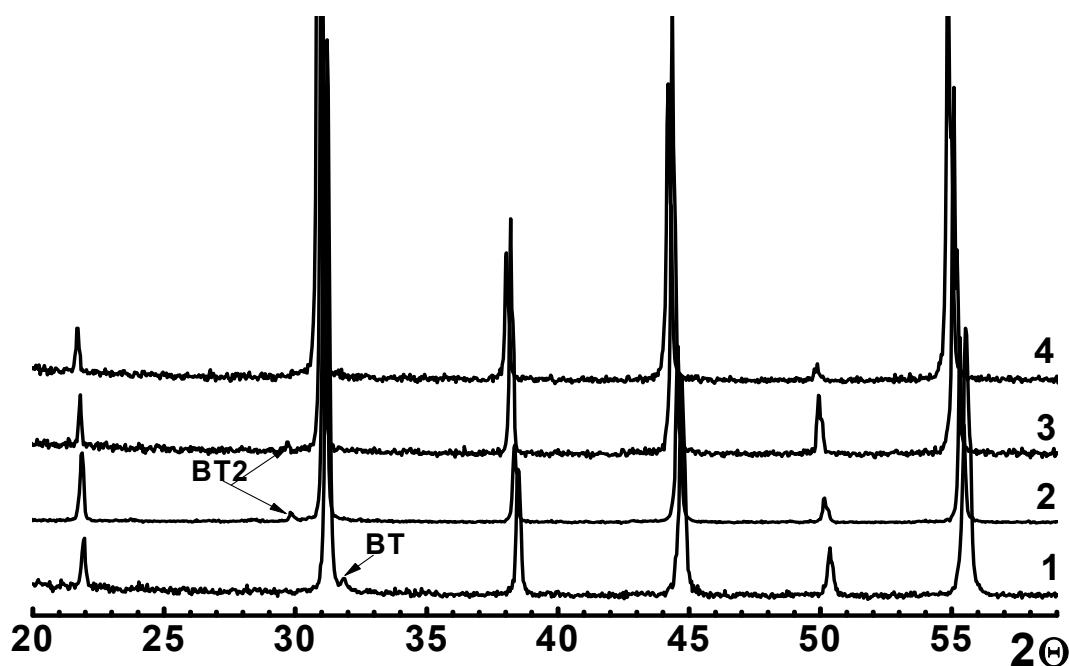


Рисунок 4.3 - Рентгенівські дифрактограми кераміки на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з різним вмістом цирконію:  $x=0.2$  (1),  $x=0.3$  (2),  $x=0.4$  (3),  $x=0.5$  (4). BT –  $\text{BaTiO}_3$ , BT2 –  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$



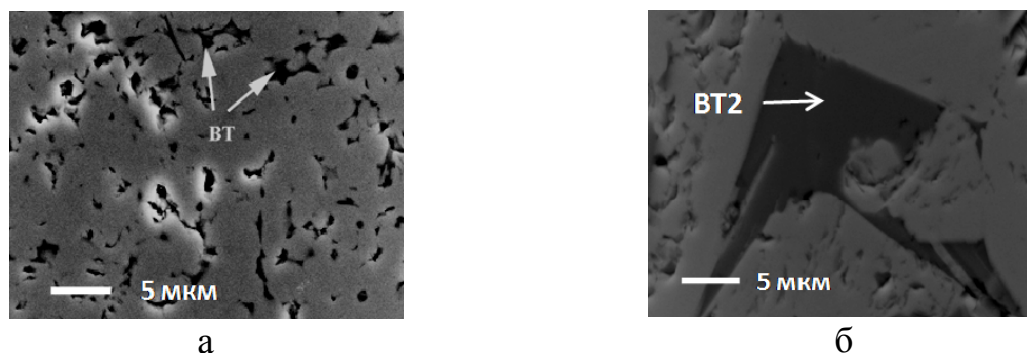


Рисунок 4.4 - SEM-BSE зображення кераміки  $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$  (а),  $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$  (б),  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$  (в),  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  (г); BT –  $\text{BaTiO}_3$ ; BT2 -  $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_5$ .

Варто зазначити, що кераміка з низьким вмістом цирконію ( $x = 0.2$ ) при недостатньо високій температурі спікання ( $< 1430\text{ }^\circ\text{C}$ ) набуває синього забарвлення, що може свідчити про відновлення  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ . При більш високих температурах кераміка має білий колір. При підвищенні вмісту цирконію ( $0.3 < x < 0.5$ ) потемніння кераміки не спостерігалось.

Як показали дослідження, при підвищенні вмісту цирконію значно зростає температура спікання керамічних матеріалів, що може бути пов'язано з нижчою рухливістю, а отже і з утрудненою дифузією іона цирконію (IV) в порівнянні з йонами титану (IV). Спостерігається збільшення густини отриманої кераміки та зростання параметрів кристалічної ґратки (табл.4.1), що пов'язано з більшим іонним радіусом та масою йонів цирконію в порівнянні з йонами титану.

**Таблиця 4.1 - Порівняння характеристик кераміки на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , отриманої методом твердофазного синтезу**

Склад, $x$	0.2	0.3	0.4	0.5
$T_{\text{СП}},\text{ }^\circ\text{C/год.}$	1450/8	1500/4	1620/4	1670/4
$\rho, \text{ г/см}^3$	5.68	5.72	5.94	6.00
Відносна густина, %	94.18	94.29	97.37	97.76
Структурний параметр $a, \text{ \AA}$	4.053 $\pm 0.001$	4.069 $\pm 0.001$	4.086 $\pm 0.001$	4.100 $\pm 0.001$
Об'єм елементарної комірки, $\text{ \AA}^3$	$66.6 \pm 0.1$	$67.4 \pm 0.1$	$68.2 \pm 0.1$	$68.9 \pm 0.1$

## 4.2 Отримання твердих розчинів ВЗТ методом послідовного осадження

З метою зниження температури синтезу твердих розчинів ВЗТ для їх одержання було використано метод послідовного осадження. На кривих ТГ в залежності від температури прожарювання спостерігається поступова втрата маси до температури 800 °С, що пов'язано з втратою сорбованої води (рис.4.5). В діапазоні температур 700-1000 °С спостерігається різка втрата маси та значний ендоефект (800 °С) (рис.4.5), що пов'язано з розкладанням  $\text{BaCO}_3$ .

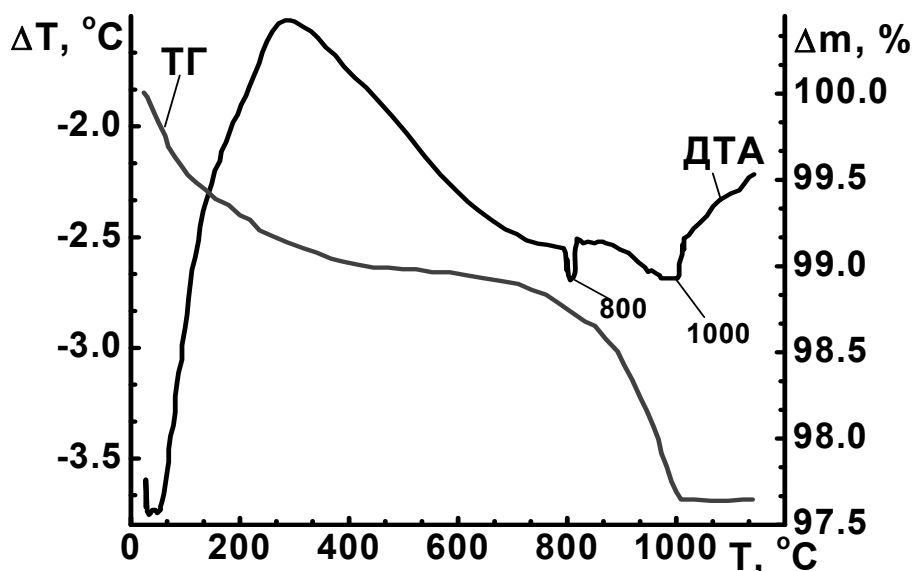


Рисунок 4.5 - термогравіграми шихти  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , отриманої методом послідовного осадження.

Згідно з даними РФА (рис.4.6) в діапазоні температур 700-1000 відбувається процес утворення кристалічної фази типу перовськіту  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ . Процес формування твердого розчину завершується при температурі 1000 °С.

Отриманий однофазний порошок ВЗТ був використаний для спікання керамічних матеріалів. Виявлено, що спікання кераміки складу

$\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , як і у випадку з методом твердофазного синтезу вимагає високих температур. В табл.4.2 наведено характеристики кераміки, спеченої з порошку, отриманого методом послідовного осадження.

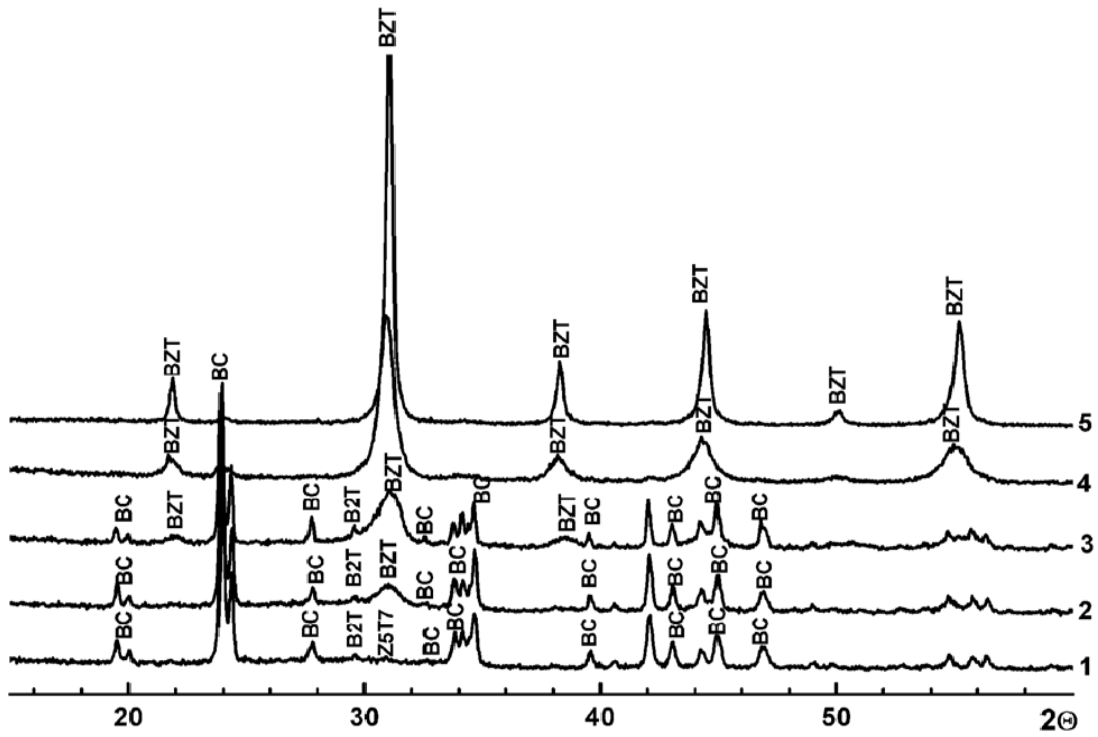


Рисунок 4.6 - Рентгенівські дифрактограми шихти складу  $\text{BaO} - 0.6\text{TiO}_2 - 0.4\text{ZrO}_2$ , отриманої методом послідовного осадження, зняті при кімнатній температурі після термообробки при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 1000 °C (5). BC –  $\text{BaCO}_3$ , BZT –  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , B2T -  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .

Варто зазначити, що на дифрактограмах продуктів прожарювання шихти, отриманої методом осадження відсутні піки вихідних оксидів титану та цирконію (рис.4.6). В процесі синтезу в діапазоні температур 700–800 °C виявлено утворення незначних кількостей проміжної фази  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , наявність слідів якої спостерігається до температури 900 °C (рис.4.6, крива 4).

Дослідження показали, що найбільша щільність ( $5.70 \text{ г/см}^3$ ) досягається після спікання при 1600 °C (табл.4.2), що всього на 10 °C нижче, ніж у випадку кераміки, отриманої твердофазним методом (табл.4.1). Кристалографічний параметр  $a$  для кераміки, отриманої методом послідовного осадження

становить 4.086 і співпадає з параметром  $a$  кераміки, отриманої методом твердофазного синтезу (табл.4.1), тобто, кераміка, отримана твердофазним методом, характеризується дещо вищою густиною ( $\rho=5.94$  г/см<sup>3</sup>) та більш щільною мікроструктурою. (табл.4.1, рис.4.4).

**Таблиця 4.2 - Густина керамічних матеріалів на основі твердого розчину  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , отриманих методом послідовного осадження**

$T_{\text{спік}}, ^\circ\text{C}/\text{год}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Відносна густина, %
1550/4	5.64	92.45
1580/4	5.67	92.94
1590/4	5.67	92.94
1600/4	5.70	93.43

Аналіз даних мікроструктур цих досліджень показав, що керамічні матеріали на основі твердого розчину  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , отримані методом послідовного осадження характеризуються розміром зерен 2-8 мкм та однорідним хімічним складом (рис.4.7).

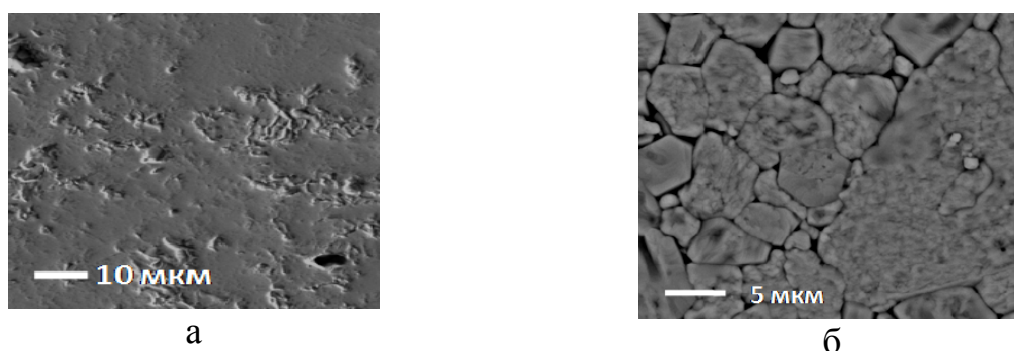


Рисунок 4.7 - SEM-BSE зображення шліфованої (а) та термічно протравленої (б) поверхні кераміки складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , отриманої методом послідовного осадження з водних розчинів.

### 4.3 Синтез наночастинок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ золь-гель методом

З метою зниження температур синтезу та спікання кераміки, одержання наночастинок та плівкових матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ), було проведено їх синтез золь-гель методом (модифікованим цитратним методом Печіні). Хімічні процеси, що відбуваються при формуванні поліестерних гелів були розглянуті в розділі 3.1.2.

За даними спектрів  $^{13}\text{C}$ -ЯМР показано, що при введенні до складу полімерного гелю діацетилацетонату діізопропілату  $\text{Ti}^{4+}$  і тетрапропілату  $\text{Zr}^{4+}$  спостерігається зміщення сигналу карбоксильної групи при аліфатичному атомі карбону, не задіяної в реакції естерифікації від 174.17 до 173.87 м.ч. у випадку введення іонів  $\text{Ti}^{4+}$ , та від 174.17 до 173.85 м.ч. при введенні іонів  $\text{Zr}^{4+}$  внаслідок зниження електронної густини на вказаному вказаному атомі карбону (рис. 4.8, криві 2, 3).

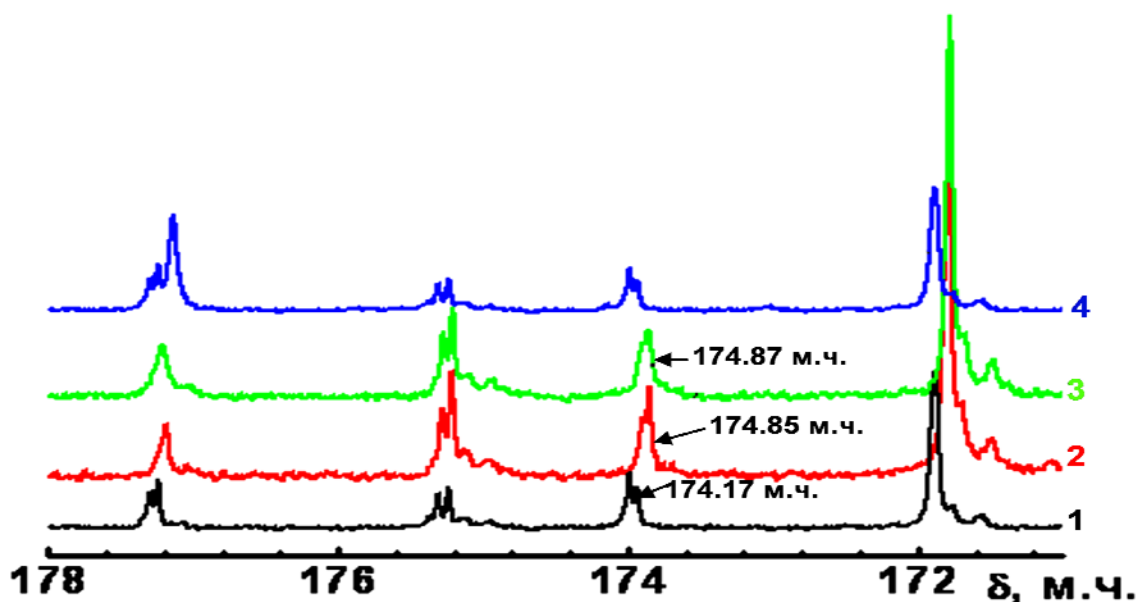


Рисунок 4.8 -  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектри полімерної матриці (1) та полімерної матриці в присутності іонів  $\text{Ti}^{4+}$  (2),  $\text{Zr}^{4+}$  (3),  $\text{Ba}^{2+}$  (4).

Даний факт свідчить про координацію цієї карбоксильної групи до іонів титану (IV) або цирконію (IV) [162]. В той же час введення в склад полімерного гелю ацетату барію не відобразилося на спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (рис.4.8, крива 4), що свідчить про відсутність взаємодії іонів барію з полімерним гелем в даних умовах.

При введенні в склад полімерного гелю діацетилацетонату діізопропілату титану (IV) та тетрапропілату цирконію (IV) на ІЧ спектрах спостерігається зміщення смуги коливання від 1655 до 1640  $\text{cm}^{-1}$  у випадку введення йонів  $\text{Ti}^{4+}$  (рис.4.9, крива 2) та від 1655 до 1635  $\text{cm}^{-1}$  у випадку введення йонів  $\text{Zr}^{4+}$  (рис.4.9, крива 3), що свідчить про утворення зв'язків вказаних йонів з карбоксильними групами цитратних фрагментів полімерного гелю [4]. В той же час, при введенні в склад полімерного гелю розчину ацетату барію не призвело до змін в положеннях основних смуг коливань в ІЧ-спектрах (рис.4.9, крива 4), що підтверджує відсутність координаційних зв'язків йонів  $\text{Ba}^{2+}$  з компонентами полімерного гелю.

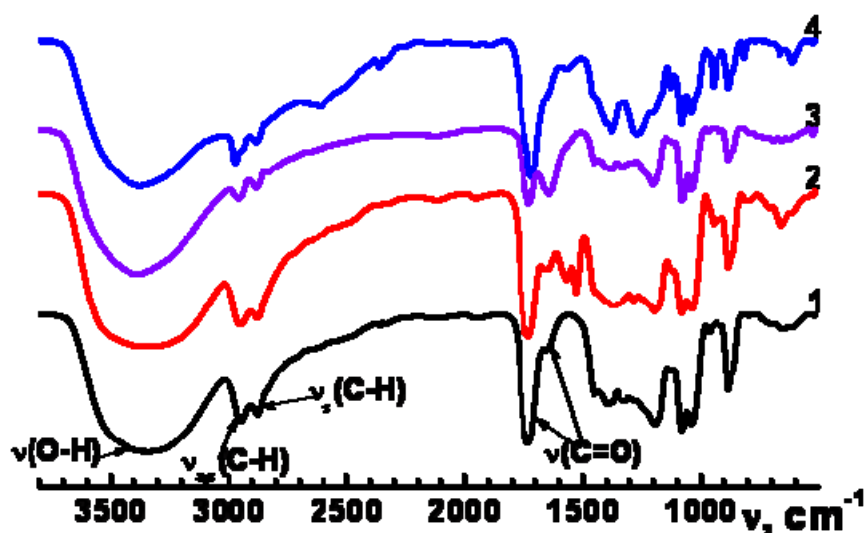
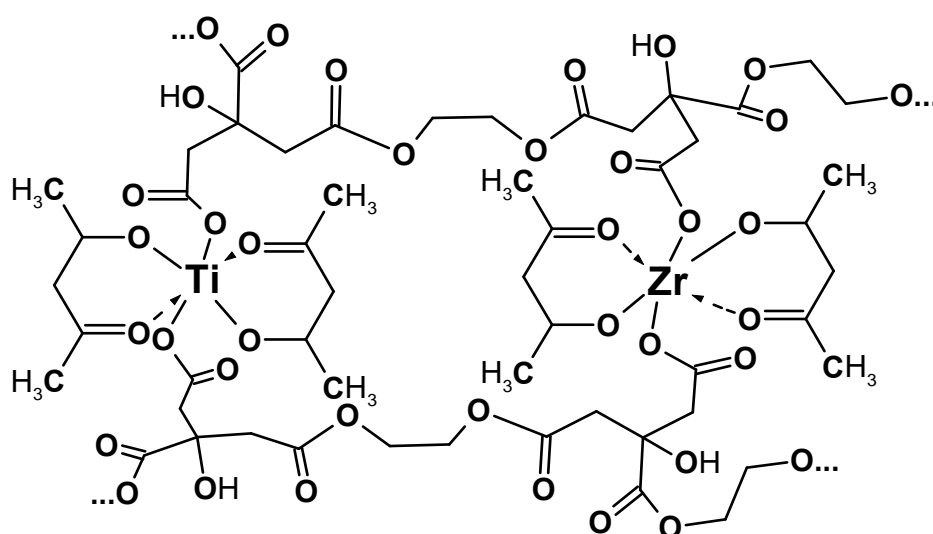


Рисунок 4.9 - ІЧ спектри полімерної матриці (1), та полімерної матриці в присутності йонів металів:  $\text{Ti}^{4+}$  (2),  $\text{Zr}^{4+}$  (3) та  $\text{Ba}^{2+}$  (4)

Як і полімерного гелю  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , для  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  координаційна сфера йонів титану та цирконію не заповнюється лише карбоксильними групами при аліфатичному атомі карбону через специфічну просторову будову цитрат-аніону [163-165]. Вона може бути доповнена до координаційного числа 6 молекулами ацетилацетону, пропанову та/або ізопропанолу, які є компонентами одержаного гелю. На основі вище викладеного для гетеро металічного полімеру, що утворюється при формуванні золь-гель розчину, можна запропонувати науступну будову:



Отриманий гель використовували для отримання наночастинок. Для цього розчин упарювали та піддавали піролізу при  $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ . Одержаний продукт (порошок чорного кольору), прожарювали при різних температурах та досліджували методами ТГ та РФА. Зйомку дифрактограм проводили при кімнатній температурі.

Як показали результати термогравіметричного аналізу продуктів піролізу гелю, основна втрата маси для гелів BZT спостерігається інтервалі температур  $350\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$  і відповідає окисненню органічних компонентів гелю. При температурі  $430\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається значний екзотермічний ефект, що відповідає цьому процесу (рис.4.10). Екзотермічний ефект при температурі

600 °C та втрата маси зразка пов'язані з утворення кристалічної фази BZT, що підтверджують дані РФА (рис.4.11).

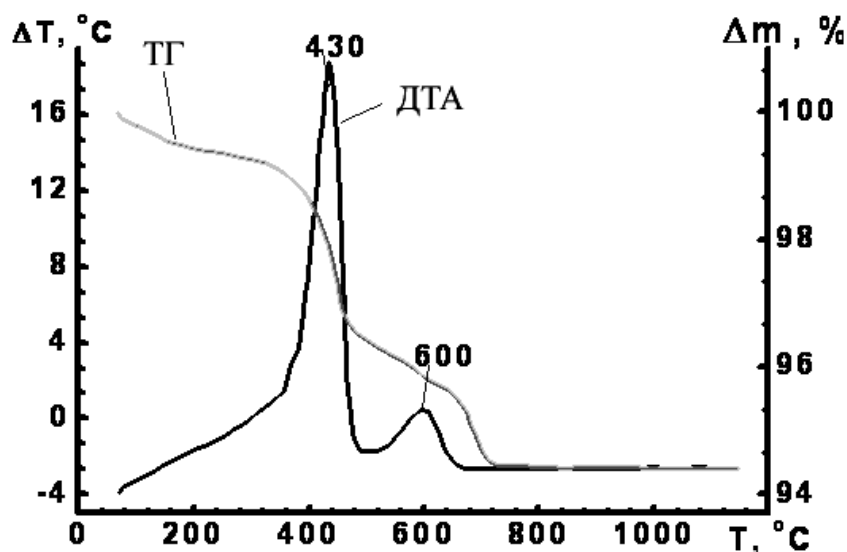


Рисунок 4.10 - Термогравіграми продукту піролізу гелю при отриманні твердого розчину BZT.

Як показано на рентгенограмі (рис.4.11), до 600 °C досліджуваний порошок є рентгеноаморфним. Утворення кристалічної фази зі структурою типу перовськіту відбувається при 600 °C, при цьому не виявлено слідів проміжних кристалічних фаз. На рентгенограмах прекурсорів, прожарених при 600-800 °C присутні лише піки основного продукту та незначної кількості карбонату барію, який повністю зникає після прожарювання при 900 °C (рис.4.11, крива 5).

Виходячи з аналізу одержаних результатів, фазоутворення твердих розчинів BZT відбувається при відносно низьких температурах (~600 °C) і проходить в одну стадію:



Згідно з результатами ТЕМ, частки продукту піролізу мають сферичну форму та характеризуються розміром ~10 нм (рис.4.12, а). Після



прожарювання при 800 °С спостерігається збільшення розмірів часток до 40-80 нм (рис.4.12, б).

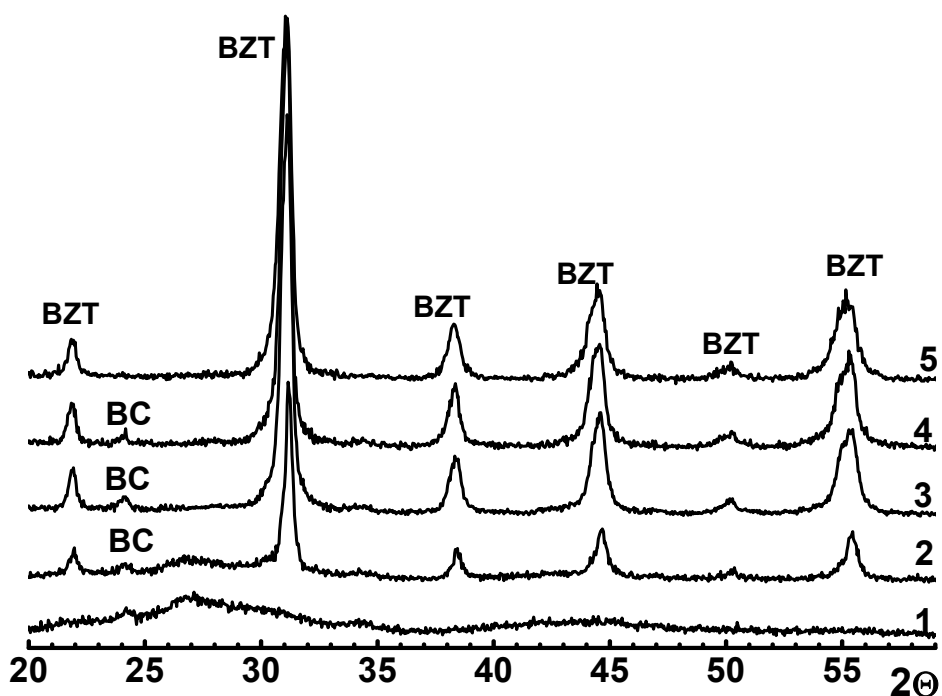


Рисунок 4.11 - Рентгенівські дифрактограми продукту піролізу гелю  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.2$ ), прожареного при 500 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4) та 900 °С (5). BZT –  $\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ , BC –  $\text{BaCO}_3$ .

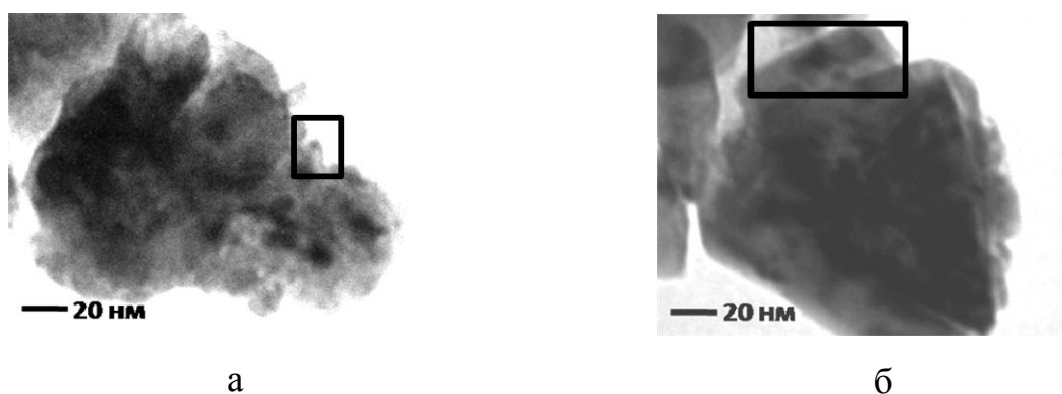


Рисунок 4.12 - TEM зображення продукту піролізу гелю  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.4$ ) та наночасток, одержаних прожарюванням при 350 (а) та 800 °С (б). Прямокутником виділено окремі наночастки.

#### 4.4 Кераміка на основі наночасток, синтезованих золь-гель методом

Однофазні наночастки BZT ( $x= 0.4$ ), отримані золь-гель методом при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , були використані для одержання керамічних матеріалів. Кераміку спікали в діапазоні температур  $1250\text{-}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Виявлено, що у випадку використання золь-гель наночасток, спікання керамічних матеріалів відбувалося при значно нижчих температурах ( $\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та вимагало меншого часу витримки при температурі спікання (2-4 год.), ніж для кераміки, отриманої твердофазним методом ( $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  та 6-8 год.). При цьому максимальну густину мала кераміка, спечена при  $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $5.69\text{ г/см}^3$  (відносна густина – 93 %), що дещо нижче, ніж для кераміки, одержаної твердофазним методом ( $5.94\text{ г/см}^3$ , табл.4.1). Варто зазначити, що кераміка, отримана з наночасток, синтезованих золь-гель методом, характеризувалася дещо вищими значеннями параметрів кристалічної ґратки ( $a=4.089\text{ \AA}$ ), ніж у випадку твердофазного методу синтезу ( $a=4.086\text{ \AA}$ ), що може бути пов'язано з більш рівномірним розподілом іонів титану та цирконію в підґратці B, а також відносно малими розмірами зерен кераміки, що також може вплинути на характер знятих дифрактограм, а відтак і на результати розрахунків параметрів.

Згідно з даними досліджень мікроструктури кераміка  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , отримана золь-гель методом, характеризується значно меншим розміром зерен ( $0.5\text{-}2\text{ мкм}$ , рис.4.13) в порівнянні з керамічними матеріалами, одержаними методами твердофазного синтезу та послідовного осадження, що пов'язано з меншою температурою спікання. Середній розмір зерен становить  $2\text{ мкм}$ .

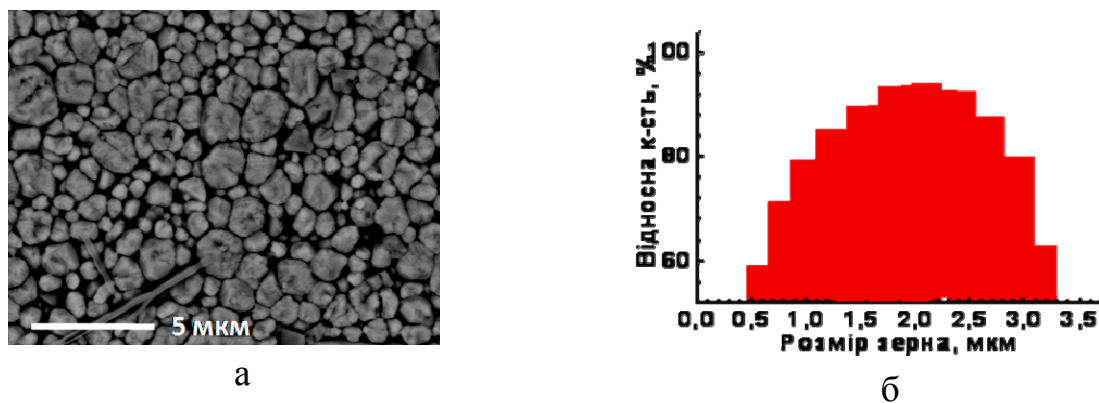


Рисунок 4.13 - SEM- зображення шліфу кераміки  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , спеченої при  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  з наночасток, отриманих золь-гель методом (а) та діаграма розподілу зерен кераміки за розміром (б).

#### 4.5. Одержання тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ золь-гель методом

З метою вивчення процесів фазоутворення  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  у вигляді тонких плівок було отримано ряд плівкових матеріалів на основі твердих розчинів зі значеннями  $x=0.3, 0.4, 0.5$ . Плівки наносили на підкладки з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом spin coating в три шари (за методикою, аналогічною як для тонких плівок на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  та магнієвмісних композитів, розділ 3.3).

Згідно з даними РФА (рис.4.14) утворення кристалічної фази типу перовськіту твердих розчинів BZT як у плівковому вигляді, так і у вигляді наночасток, починається при температурі  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Варто зазначити, що вже при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  на дифрактограмах присутні лише піки, що відносяться до кристалічної фази типу перовськіту та  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (підкладка).

Розрахунок параметрів елементарної комірки показав, що тонкі плівки характеризуються значенням параметра  $a = 4.076 \pm 0.002\text{ \AA}$ , що дещо нижче, ніж аналогічний параметр у кераміці, отриманої твердофазним методом ( $a=4.086\text{ \AA}$ , табл.4.1). Зміну параметра елементарної ґратки можна пояснити впливом підкладки.

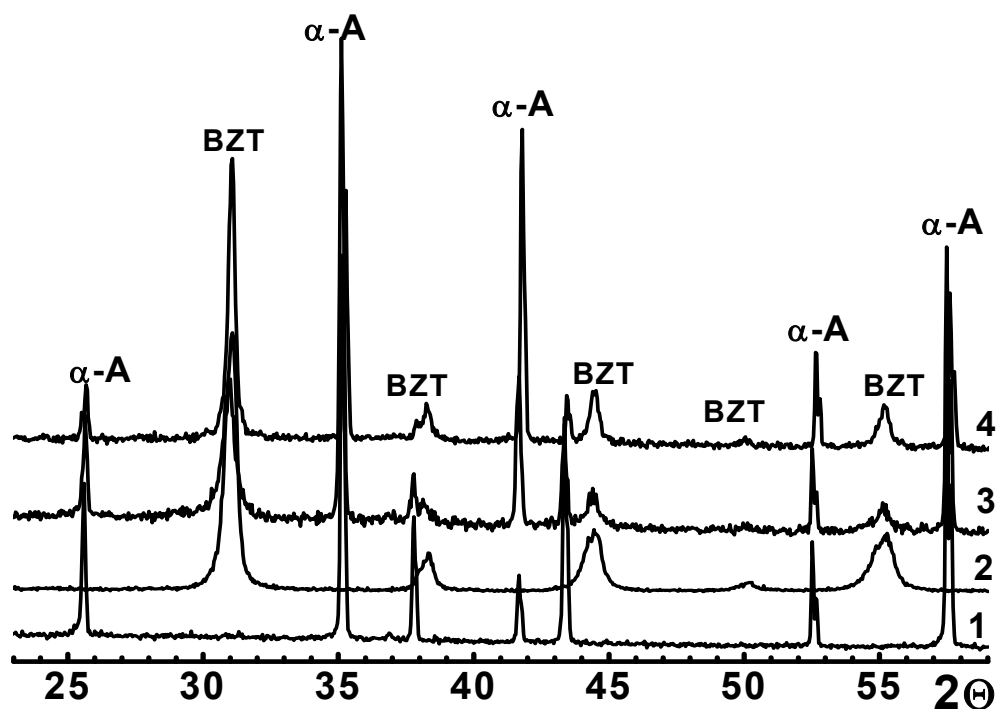


Рисунок 4.14 - Рентгенівські дифрактограми підкладки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), порошку  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , прожареного при  $900^\circ\text{C}$  (2), та тонких плівок на основі  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , прожарених при  $600$  (3), та  $900^\circ\text{C}$  (4). BZT –  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , A –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Показано, що після повільної термообробки на стадії висушування (200 С протягом 30 хв.) плівки характеризувалися наявністю значної кількості пор, тріщин, відшаровувалися від підкладки (рис.4.15, а), що пов'язано з механічними деформаціями органічних компонентів при деструкції (розділ 3.3).

При застосуванні термоудару (швидкість нагріву понад  $500^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ) при нанесенні кожного шару та  $600^\circ\text{C}$  перед проведенням спікання ця проблема усувається (рис.4.15, б) внаслідок швидкої деструкції органічних компонентів гелю (розділ 3.3). Результати мікроскопічних досліджень перерізу плівок показали, що одержані плівки характеризуються товщиною 320-340 нм. (рис.4.15, в)

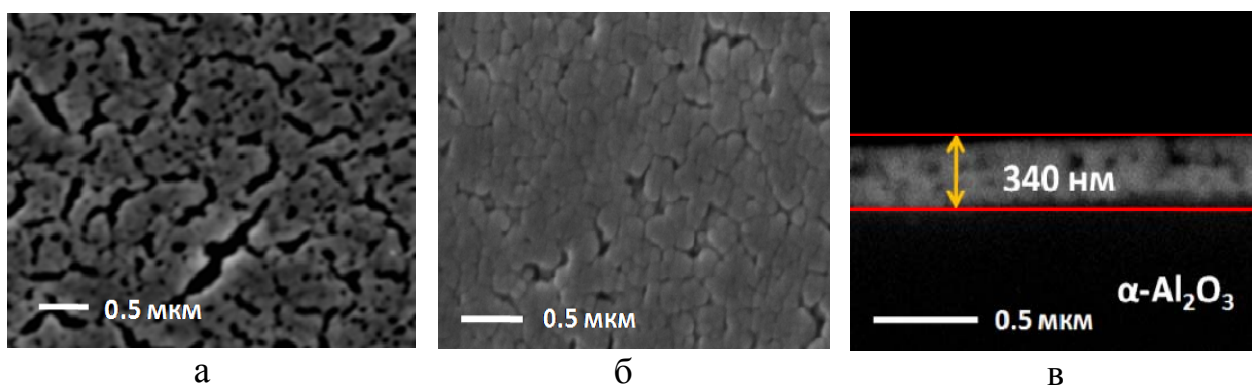


Рисунок 4.15 - SEM-зображення поверхні тонких плівок  $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ , отриманих при повільній термообробці (а) та із застосуванням термоудару (б), а також перерізу тонкої плівки (в).

#### 4.6. Одержання товстих плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ методом tape-casting

Для визначення фазового складу плівки досліджували методом РФА і показано, що всі отримані плівки були однофазними (рис.4.16). На рентгенівських дифрактограмах товстих плівок ВЗТ відсутні піки підкладки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що пов'язано зі значно більшою товщиною товстих плівок, порівняно з тонкими плівками.

Виявлено, що товсті плівки, спечені в діапазоні температур 800-1000 °С, характеризувалися значною пористістю та низькою механічною стійкістю: плівки легко відділялися від підкладки та розсипалися. При підвищенні температури прожарювання плівок до 1100-1200 °С спостерігалось зростання їх механічної міцності та підвищення адгезії до підкладки.

Дослідження мікроструктури поверхні товстих плівок показали, що підвищення температури прожарювання призводило одночасно до збільшення розмірів зерен та зростання розмірів пор (рис.4.17). При підвищенні температури спікання спостерігається зменшення товщини плівок від 30 мкм для плівки, спеченої при 800 °С до 20 мкм для плівки, спеченої при 1200 °С, що також свідчить про ущільнення полікристалічного матеріалу плівки (рис.4.17, табл.4.3).

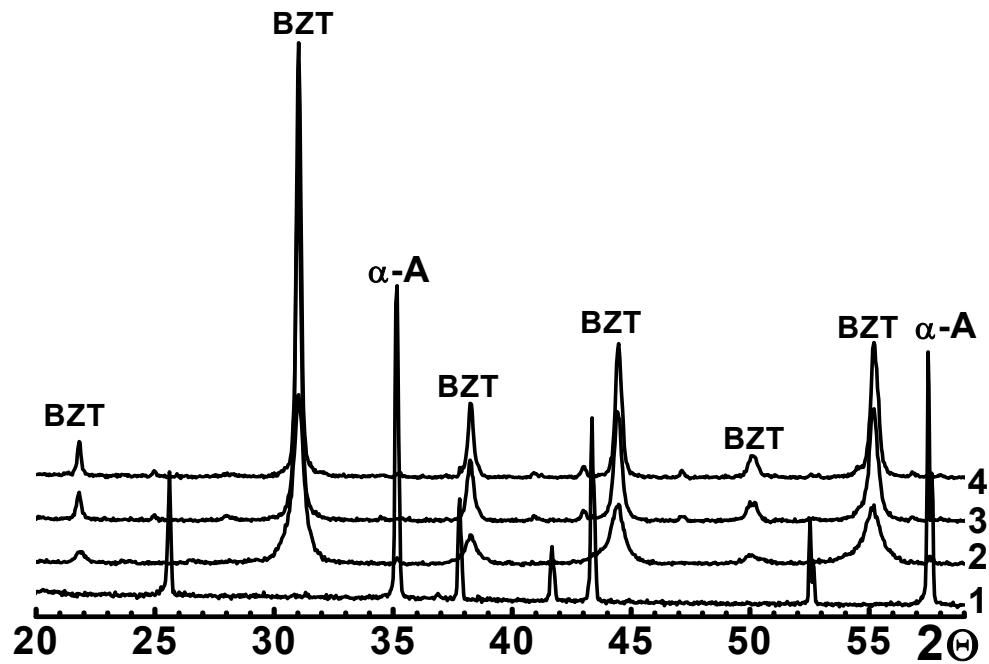


Рисунок 4.16 - Рентгенівські дифрактограми підкладки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), та товстих плівок  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , прожарених при 800 (2), 1100 (3) та 1200 °C(4).

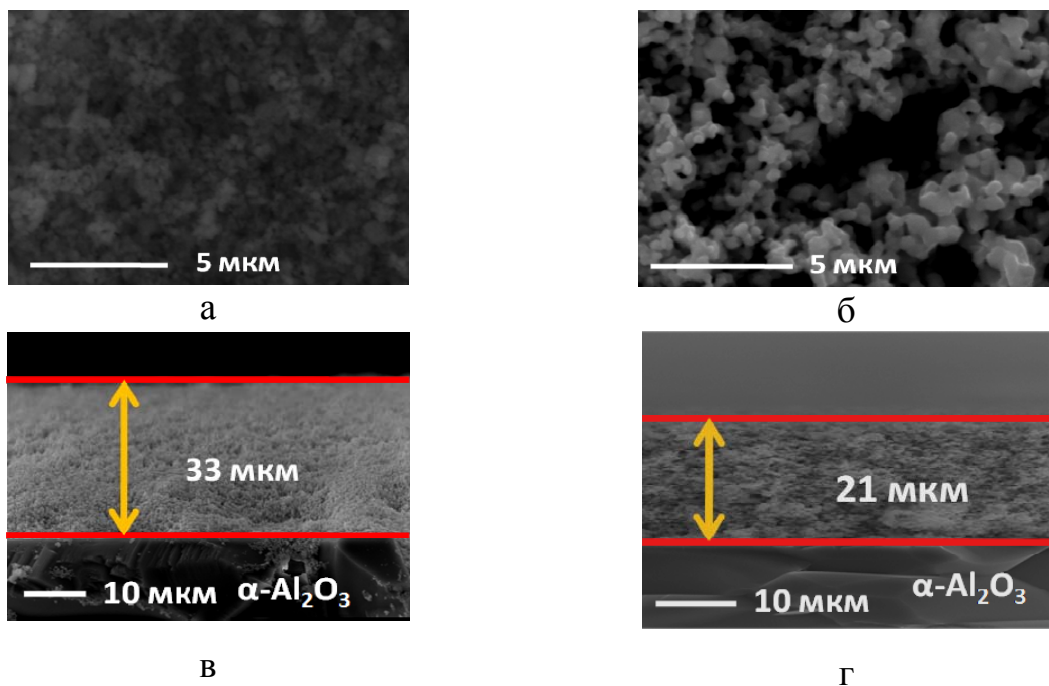


Рисунок 4.17 SEM – зображення поверхні (а, б) та перерізу (в, г) товстих плівок  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , спечених при 800 (а, в) та 1200 °C (б, г).

Згідно з результатами EDX аналізу, всі отримані товсті плівки характеризуються рівномірним розподілом елементів по поверхні (рис.4.18)

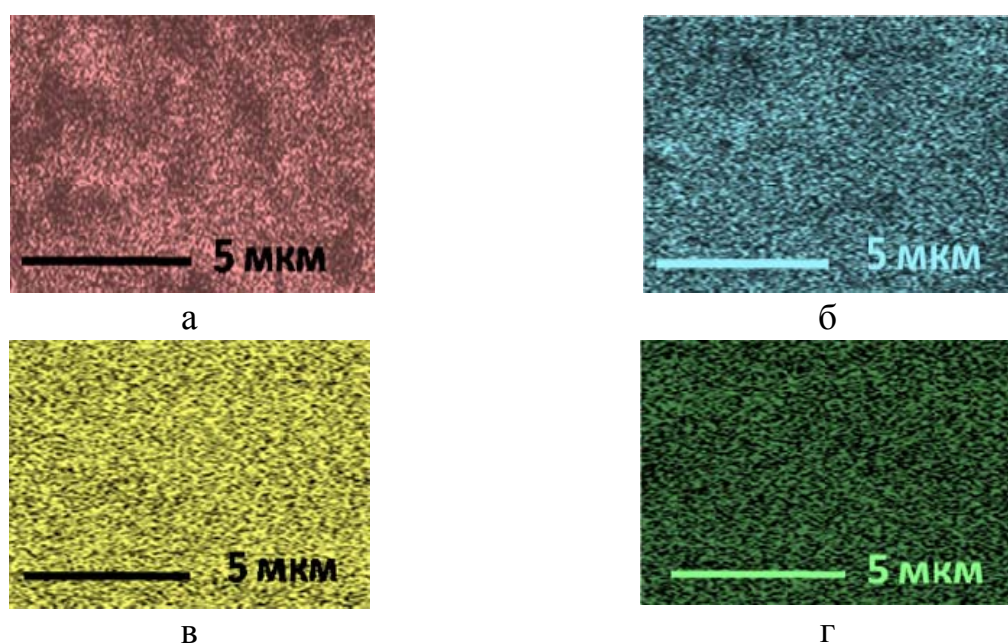


Рисунок 4.18. Карти розподілу елементів барію (а), титану (б), цирконію (в) та кисню (г) на поверхні товстої плівки складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , спеченої при 1100 °С.

**Таблиця 4.3 - Мікроструктурні характеристики товстих плівок на основі  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$**

$T_{\text{СП}}, ^\circ\text{C}$	Товщина, мкм	$D_{\text{зерна}}, \text{мкм}$
800	33	-
1000	26	0.08
1100	25	0.15
1200	21	0.25

#### 4.7. Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

*Властивості кераміки, отриманої твердофазним методом.* Аналіз результатів вимірювань електрофізичних властивостей ( $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$ ) в частотному діапазоні від  $10^4$  –  $10^6$  Гц отриманих керамічних матеріалів на основі твердих

розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  показав значну залежність характеристик матеріалів від концентрації цирконію в твердому розчині.

Дослідження температурних залежностей діелектричних характеристик показали, що при підвищенні вмісту цирконію відбувається зсув фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в сторону низьких температур. (рис.4.19, а). При збільшенні концентрації цирконію в твердому розчині спостерігається розмивання максимуму діелектричної проникності (рис.4.19), тобто зниження залежності діелектричних характеристик від температури.

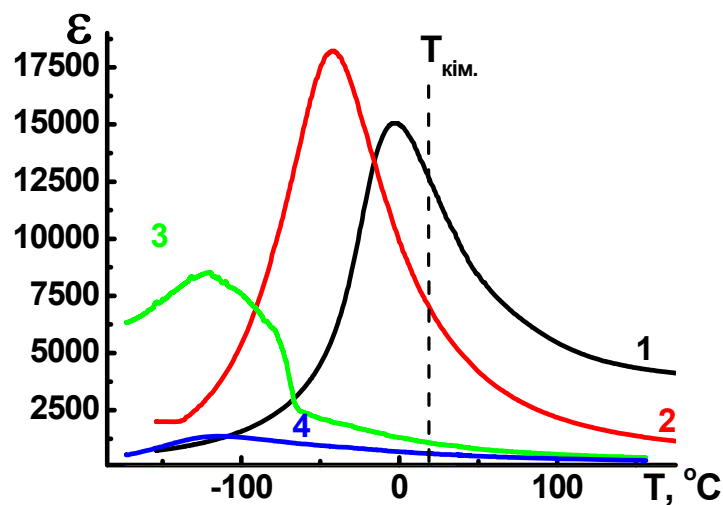


Рисунок 4.19 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса діелектричних втрат (б) для кераміки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $x = 0.2$  (1),  $x = 0.3$  (2),  $x = 0.4$  (3),  $x = 0.5$  (4). Частота вимірювань – 1 МГц

Результати досліджень температурних залежностей електрофізичних характеристик в радіочастотному діапазоні ( $10^4 - 10^6$  Гц) вказують на типову релаксаційну поведінку матеріалів на основі твердих розчинів BZT: при підвищенні частоти вимірювань спостерігається зсув максимуму діелектричної проникності та діелектричних втрат в сторону більш високих температур (рис.4.20).

Наявність релаксорних властивостей пов'язана зі структурним розупорядкуваннями викривленнями в підгратці В структури тиау перовськіту твердого розчину BZT через значну різницю в розмірах катіонів  $\text{Ti}^{4+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$  [17].



Варто зазначити, що при збільшенні вмісту цирконію релаксорні властивості посилюються (рис.4.20).

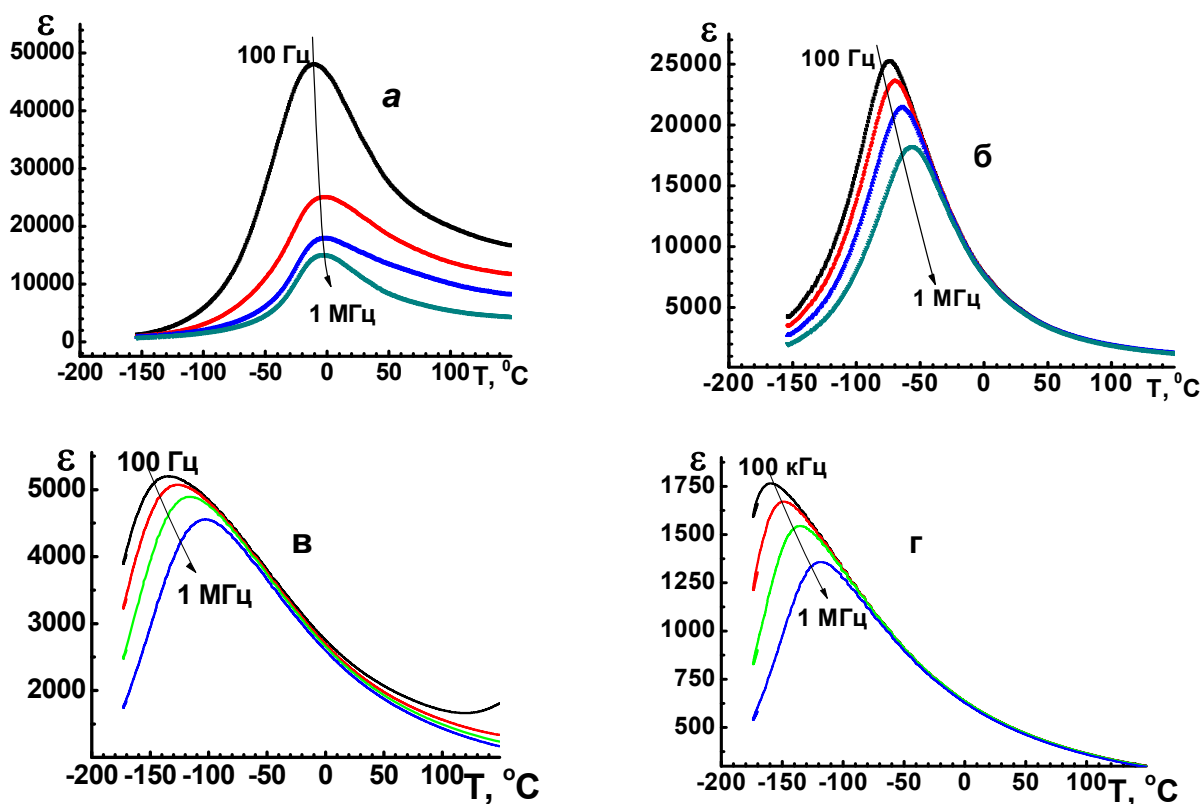


Рисунок 4.20 - Температурні залежності діелектричної проникності кераміки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , де  $x = 0.2$  (а),  $x = 0.3$  (б), виміряні в діапазоні частот 100 Гц – 1 МГц.

Разом зі зміщенням температури Кюрі в сторону низьких температур збільшення концентрації цирконію приводить до значної зміни електрофізичних параметрів при кімнатній температурі. Встановлено, що діелектрична проникність кераміки значно знижується при збільшенні вмісту цирконію від  $\epsilon = 6500$  при  $x = 0.2$  до 600 при  $x = 0.5$  (рис.4.21, а). В той же час при кімнатній температурі всі отримані керамічні матеріали ( $x=0.2-0.5$ ) демонструють відсутність частотної дисперсії діелектричної проникності в радіочастотному діапазоні (рис.4.21, табл.4.6). При цьому спостерігається значне зниження діелектричних втрат (до  $10^{-4}$  на частоті 1 МГц для  $x = 0.4, 0.5$ ) (рис.4.21, б).

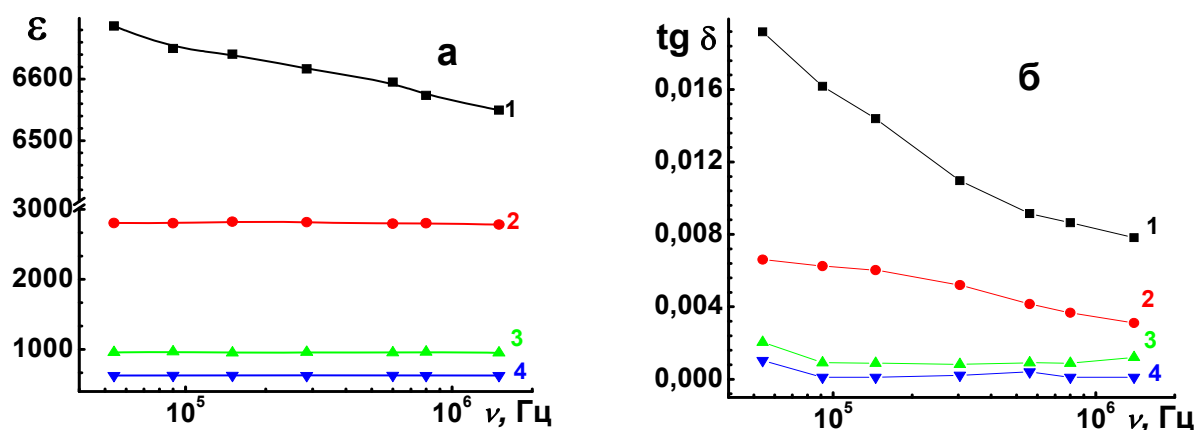


Рисунок 4.21 - Частотні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) при кімнатній температурі для кераміки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з  $x = 0.2$  (1),  $x = 0.3$  (2),  $x = 0.4$  (3),  $x = 0.5$  (4).

Результати вимірювань нелінійних характеристик отриманих матеріалів (рис.4.22, б, табл.4.4) показали, що при збільшенні вмісту цирконію відбувається зниження коефіцієнта нелінійності від 67% при напруженості (для  $x = 0.2$ ) до 33% (для  $x = 0.5$ ).

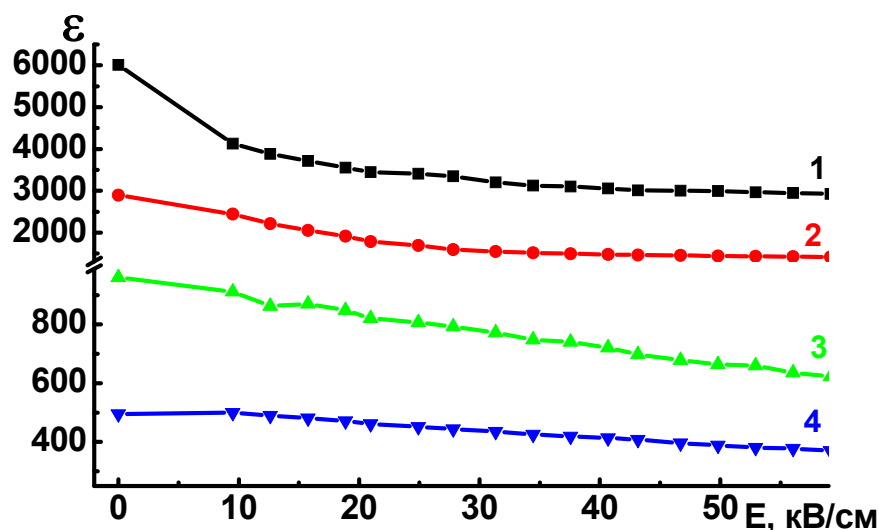


Рисунок 4.22 - Залежність діелектричної проникності кераміки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  від прикладеного електричного поля зміщення при кімнатній температурі для  $x = 0.2$  (1),  $x = 0.3$  (2),  $x = 0.4$  (3),  $x = 0.5$  (4). (1 МГц)

**Таблиця 4.4 - Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .**

$x$	$T_{\text{СП}}, ^\circ\text{C}/\text{Г.}$	$\epsilon_{1\text{МГц}}$	$\text{tg } \delta_{1\text{МГц}} \cdot 10^{-4}$	$\eta_{\text{R}}, \% (E, \text{кВ/см})$
0.2	1450/8	6700	130	62.7 (60)
0.3	1500/4	3000	16	54.5 (60)
0.4	1600/4	960	5	51.0 (60)
0.5	1670/4	600	<1	33.0 (50)

Як показують дані табл.4.4, в радіочастотному діапазоні склади з високим вмістом цирконію демонструють унікальне поєднання високих значень коефіцієнта нелінійності з низькими діелектричними втратами. Згідно з отриманими результатами, найбільш оптимальним набором діелектричних властивостей характеризується твердий розчин складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ .

*Електрофізичні властивості кераміки, отриманої «м'якими» методами.* Вимірювання властивостей кераміки, отриманої методами послідовного осадження та золь-гель методом показали значний вплив методу синтезу на електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів. Виявлено, що кераміка, отримана методом твердофазного синтезу та з осадженої шихти характеризуються в радіочастотному діапазоні схожими властивостями. Так, вказані матеріали характеризуються значеннями діелектричної проникності  $\epsilon \sim 960$  для кераміки, одержаної за твердо фазною технологією та 930 для матеріалів, отриманих методом послідовного осадження (рис.4.23, а, криві 1, 2). В той же час, кераміка, отримана золь-гель методом, характеризується суттєво вищими значеннями діелектричної проникності:  $\epsilon \sim 1100$  (рис.4.23, а, крива 3). Всі три групи досліджуваних матеріалів характеризуються близькими значеннями тангенса кута діелектричних втрат:  $\text{tg } \delta \approx 3\text{-}6 \cdot 10^{-4}$  (рис.4.23, б).

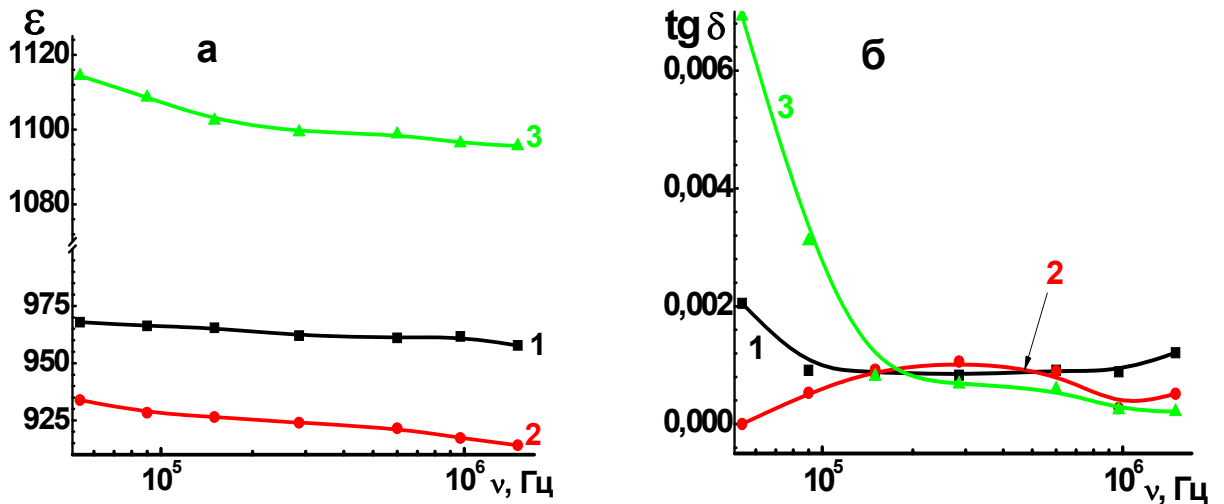


Рисунок 4.23 - Частотні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) для керамічних матеріалів на основі  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , отриманих методами твердофазного синтезу (1), послідовного осадження (2) та золь-гель методом (3).

Згідно з результатами вимірювань нелінійних характеристик, кераміка, отримана золь-гель методом, характеризувалася при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні (1 МГц) при напруженості прикладеного поля  $E = 35$  кВ/см більш високими значеннями коефіцієнта нелінійності ( $\eta_R = 32\%$ ), ніж кераміка, отримана методом твердофазного синтезу. ( $\eta_R = 22\%$ ) (рис.4.24). При напруженості прикладеного поля  $E > 35$  кВ/см керамічні матеріали, одержані золь-гель методом зазнавали електричного пробую.

Керамічні матеріали, одержані твердофазним методом, характеризувалися вищою міцністю до пробую: електричний пробій наставав при напруженостях прикладеного поля  $E > 60$  кВ/см. Коефіцієнт нелінійності при цій напруженості становив  $\eta_R = 35\%$ . У випадку керамічних матеріалів  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , одержаних методом послідовного осадження нелінійні характеристики визначити не вдалося: електричний пробій наставав вже при напруженостях прикладеного електричного поля 0.5-1 кВ/см, що може бути пояснено наявністю пор в даній кераміці (рис.4.24, а).

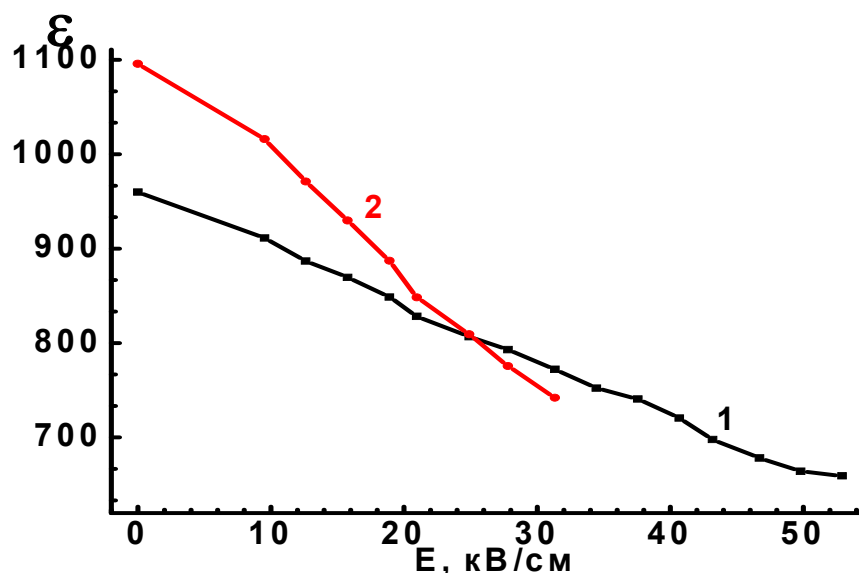


Рисунок 4.24 - Залежності діелектричної проникності від прикладеного електричного поля для керамічних матеріалів на основі твердого розчину  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{TiO}_3$ , одержані методом твердофазного синтезу (1) та золь-гель методом (2) на частоті 1 МГц.

Одержані результати по вимірюванню електрофізичних властивостей кераміки, одержаної твердофазним методом узгоджуються з даними, опублікованими в літературі, де автори повідомляють про значення коефіцієнта нелінійності на основі кераміки складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$   $\eta_R \sim 35-40\%$  при напруженості прикладеного поля 70 кВ/см на частоті 1 МГц, діелектричні втрати при цьому становили  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$  [97]. В той же час, електрофізичні характеристики керамічних матеріалів на основі складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , одержаних в даній роботі на основі наночасток, синтезованих золь-гель методом значно переважають опубліковані раніше дані, демонструючи в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі коефіцієнт нелінійності  $\sim 30-35\%$  при напруженості поля 30 кВ/см в поєднанні з низьким рівнем діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 3 \cdot 10^{-4}$ . Високий рівень властивостей золь-гель кераміки можна пояснити високою хімічною однорідністю даного матеріалу.

#### 4.8 Електрофізичні властивості тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .

Діелектричні властивості плівок вивчали резонансними методами в температурному діапазоні  $-269 - 150\text{ }^\circ\text{C}$  в надвисокочастотному діапазоні ( $14.3\text{ ГГц}$ ). Результати вимірювань температурних залежностей діелектричної проникності показали, що тонкі плівки на основі твердих розчинів ВЗТ з  $x = 0.3, 0.4$  та  $0.5$  демонструють значення максимумів діелектричної проникності в діапазоні температур  $80-100\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.4.25, а). Максимуми тангенса кута діелектричних втрат при цьому знаходяться при кімнатній температурі (рис.4.25, б). Показано, що величина значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) отриманих плівок досягає  $200-500$ , тангенса діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ) –  $10^{-2}-10^{-1}$ . В той же час в літературі є відомості, що тонкі плівки подібного хімічного складу ( $x=0.35$ ) демонструють в радіочастотному діапазоні ( $10-100\text{ кГц}$ ) максимум діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат при  $-95\text{ }^\circ\text{C}$  та  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , відповідно [115], а при кімнатній температурі -  $\epsilon \sim 450$ ,  $\text{tg } \delta \sim 7 \cdot 10^{-2}$ .

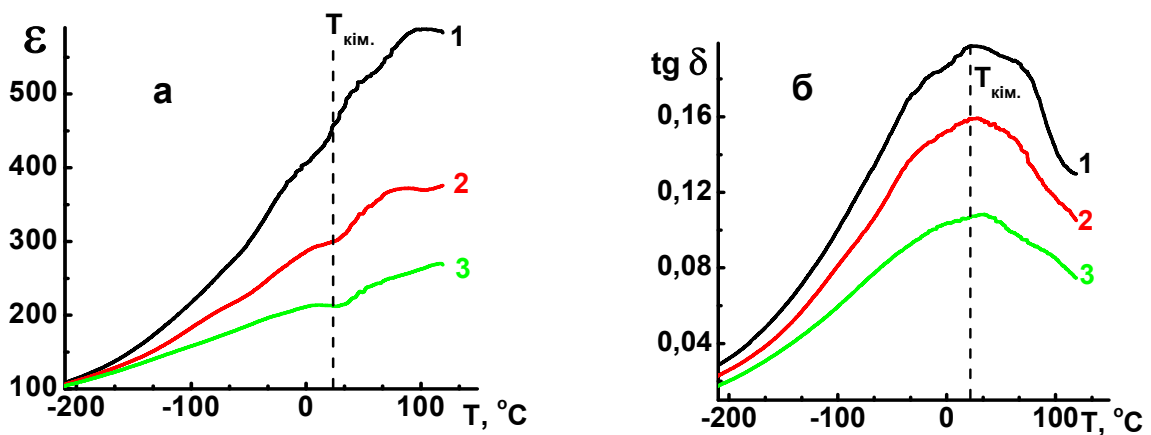


Рисунок 4.25 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса діелектричних втрат тонких плівок на основі  $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$  (1),  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$  (2)  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  (3).

Результати вимірювань нелінійних властивостей тонких плівок при кімнатній температурі наведено в табл.4.5. Згідно з отриманими даними при кімнатній температурі досліджувані тонкі плівки на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  характеризуються значеннями коефіцієнта нелінійності 5-8 %

**Таблиця 4.5 - Характеристики тонких плівок на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , в залежності від вмісту цирконію (x)**

Склад, x	Товщина плівки, нм	$\epsilon_{14\text{ГГц}}$	$\text{tg } \delta_{14\text{ГГц}}, *10^{-4}$	$\eta_{10\text{ГГц}}, \%$ (30 кВ/см,)
0.3	320	420	180	8
0.4	340	300	150	7
0.5	320	200	100	5

#### **4.9 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі твердого розчину $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$**

Електрофізичні характеристики в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) вивчали для товстих плівок, спечених при 1100 та 1200 °С. В ході проведення досліджень було показано, що плівки складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , спечені при 1200 °С демонструють більш яскраво виражені максимуми діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат порівняно з плівками, спеченими при 1100 °С (рис.4.27), що може бути пояснено вищим рівнем кристалічності та упорядкування в плівці. В той же час товсті плівки характеризуються низькими значеннями діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 25-30$ ), що пов'язано з відносно високою пористістю товстих плівок. Варто зазначити, що рівень діелектричних втрат в таких матеріалах має близькі значення діелектричних втрат в тонких плівках –  $\text{tg } \delta \sim 7 \cdot 10^{-2}$  (рис.4.26, б, табл.4.6)

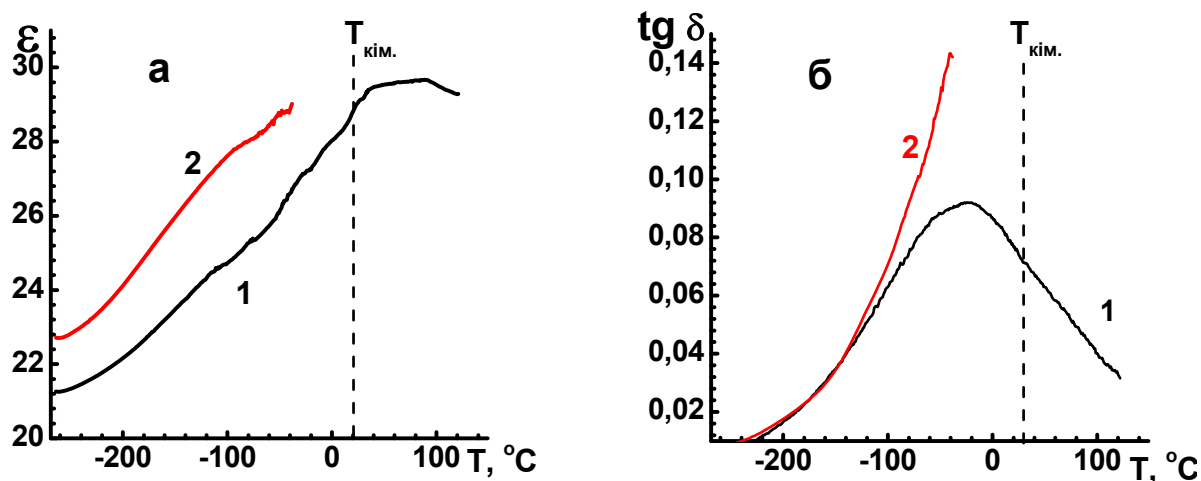


Рисунок 4.26 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса діелектричних втрат (б) товстих плівок складу BaTi<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>, спечених при 1100 (1) і 1200 °C (2) протягом 2 годин.

**Таблиця 4.6 - Електрофізичні характеристики та пористість товстих плівок на основі твердого розчину BaTi<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>**

T <sub>сп</sub> , °C	T <sub>сп</sub> , °C	ε <sub>14 ГГц</sub>	tg δ <sub>14 ГГц</sub> , 10 <sup>-4</sup>
1100 °C	80	28	77
1200 °C	-	-	-

#### 4.10 Порівняння електрофізичних властивостей кераміки, тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Тонкі плівки в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні (14.3 ГГц) при кімнатній температурі демонструють значно нижчі значення діелектричної проникності в порівнянні з керамічними матеріалами (в радіочастотному діапазоні – 1 МГц), що пов'язано з вищою відносною пористістю плівок. Порівняння температурних залежностей діелектричної проникності кераміки, виміряні в радіочастотному діапазоні, і тонких плівок, виміряні в НВЧ діапазоні, вказують на яскраво виражену релаксаційну поведінку матеріалів на основі твердих розчинів BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Так, при переході від радіочастотного діапазону (1 МГц) в НВЧ (14.3 ГГц) у матеріалах на основі складу



$\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$  спостерігається зміщення фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в сторону високих температур на  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (від  $-120$  до  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , рис.4.27).

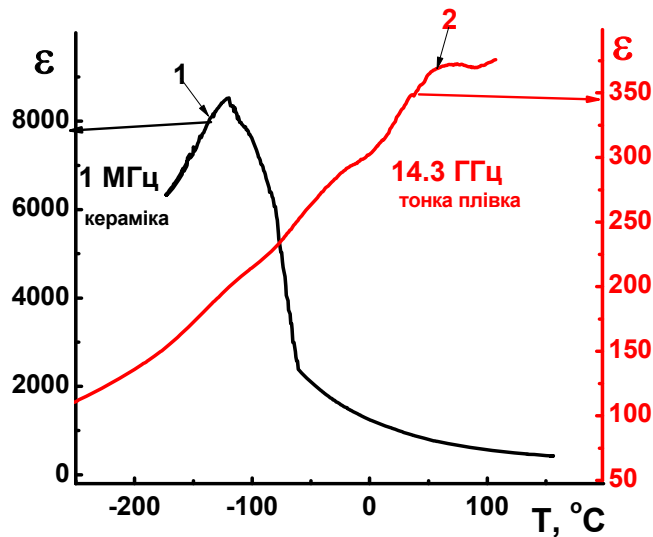


Рисунок 4.27 - Температурні залежності діелектричної проникності кераміки, отриманої методом твердофазного синтезу, виміряні в радіочастотному діапазоні (1 МГц) (1), та тонкої плівки на основі твердого розчину  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , виміряні в НВЧ діапазоні (14.3 ГГц) (2).

#### Висновки до розділу 4

1. Показано, що процес формування кристалічної фази  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  зі структурою типу перовськіту є багатостадійним, включає в себе утворення проміжних фаз  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaZrO}_3$  і відбувається при високих температурах - понад  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено, що збільшення концентрації цирконію приводить до суттєвого зростання температури спікання кераміки: від  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x=0.2$ ) до  $1670\text{ }^\circ\text{C}$  ( $x=0.5$ ). Показано, що підвищення вмісту цирконію в кераміці приводить до зростання її густини та до збільшення параметрів кристалічної ґратки.

2. Виявлено, що метод послідовного осадження дозволяє знизити температуру синтезу ВЗТ до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Фазоутворення при цьому є

багатостадійним процесом і включає в себе утворення проміжних фаз  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , які зникають після прожарювання при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Зниження температури спікання при цьому виявлено не було.

3. Встановлено, що формування гелю для золь-гель синтезу твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  супроводжується утворенням полімерних гетерометальних комплексів за участю іонів  $\text{Ti}^{4+}$  і  $\text{Zr}^{4+}$ . Іони  $\text{Ba}^{2+}$  участі в комплексоутворенні не беруть. Показано, що модифікований цитратний метод Печіні дозволяє отримувати тверді розчини  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  при відносно низьких температурах –  $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  в одну стадію і забезпечує високий рівень їх хімічної однорідності.

4. Показано, що застосування термоудару (нагрівання за швидкістю понад  $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ) дозволяє значно підвищити щільність тонких плівок на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ . Одержані плівки мають товщину  $300\text{-}400\text{ нм}$ .

5. Встановлено, що збільшення вмісту цирконію в твердих розчинах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  призводить до зниження діелектричної проникності при кімнатній температурі від  $\varepsilon_{1\text{МГц}} \sim 2000 - 5000$  для  $0 \leq x \leq 0.3$  до  $\varepsilon_{1\text{МГц}} \sim 600$  для  $x = 0.5$ . При цьому спостерігається суттєве зниження діелектричних втрат (на 2 порядки величини). Показано, що в матеріалах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.3$ ) досягаються високі значення коефіцієнта нелінійності ( $\sim \eta_R 50 - 60\%$ ) при відносно невисоких значеннях напруженості прикладеного поля ( $E = 30\text{ кВ/см}$ ). Матеріали  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , отримані золь-гель методом демонструють високі значення діелектричної проникності ( $\varepsilon \sim 1100$ ), низькі значення діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta \sim 3 \cdot 10^{-4}$ ), в поднанні з коефіцієнтом нелінійності  $30\%$  при відносно низьких значеннях прикладеного електричного поля зміщення ( $30\text{-}35\text{ кВ/см}$ ).

6. Виявлено яскраво виражену релаксаційну поведінку матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з високим вмістом цирконію ( $x > 0.3$ ): при збільшенні частоти вимірювань (від  $1\text{ МГц}$  до  $14\text{ ГГц}$ ). Показано, що тонкі плівки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.3\text{-}0.5$ ) демонструють в надвисокочастотному діапазоні

(14 ГГц) значення діелектричної проникності  $\epsilon \sim 200-500$ , рівень діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 5-8 \cdot 10^{-2}$ . Одержані плівки характеризувалися нелінійними властивостями при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні (10 ГГц)  $\eta_R \sim 5-8 \%$ .

7. Виявлено, що товсті плівки в надвисокочастотному діапазоні (14 ГГц) демонструють при кімнатній температурі значення діелектричної проникності 20-30, що пов'язано з меншою їх щільністю, проте діелектричні втрати залишаються на рівні з тонкими плівками –  $\text{tg } \delta \sim 7-8 \cdot 10^{-2}$ .

## РОЗДІЛ 5

### ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕЛІНІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT)

#### 5.1 Синтез $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ твердофазним методом.

Для досягнення високого рівня розподілу йонів  $\text{Nb}^{5+}$  і  $\text{Ta}^{5+}$  по підгратці В в структурі типу перовськіту синтез твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  (ANT) проводили в дві стадії: спершу отримували змішаний оксид ніобію і танталу  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$  при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , який використовували для синтезу твердого розчину ANT. Процес утворення змішаного оксиду ніобію-танталу було проконтрольовано за допомогою РФА (рис.5.1).

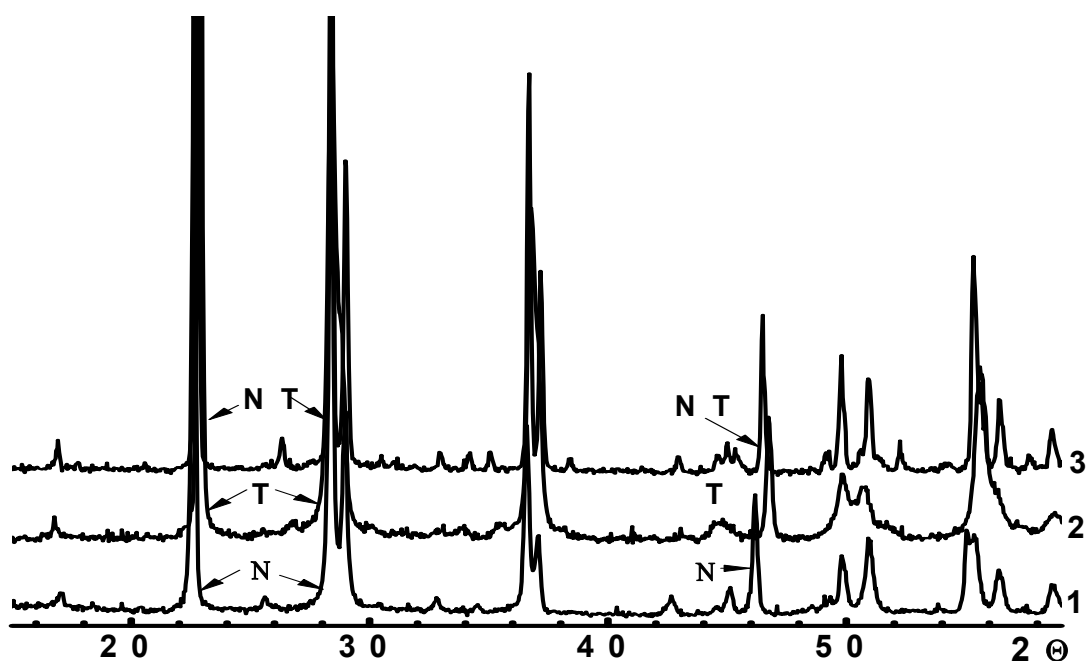
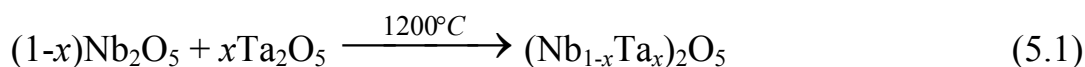


Рисунок 5.1 - Рентгенівські дифрактограми порошоків оксидів  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (2), та їх суміші номінального складу  $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5$  (3). N –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , T –  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , NT –  $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5$ .

Після прожарювання при 1200 °С протягом 2 год. спостерігається утворення змішаного оксиду складу  $(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5$  з моноклінною симетрією за реакцією 5.1, про що свідчить усереднення піків  $2\Theta$  на кривій 3.



Як показали дослідження, утворення твердого розчину АНТ починається в діапазоні температур 500–600 °С (рис.5.2, крива 1) за рахунок взаємодії змішаного оксиду  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$  та  $\text{Ag}_2\text{O}$  (реакція 5.2). Паралельно з цим процесом відбувається утворення фази металічного срібла в результаті розкладу вихідного оксиду аргентуму (реакція 5.3) (вихідний оксид аргентуму  $\text{Ag}_2\text{O}$  розкладається в діапазоні температур 200–600 °С, реакція 5.3) [171], а також проміжних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$  і  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$  (реакції 5.4 і 5.5).

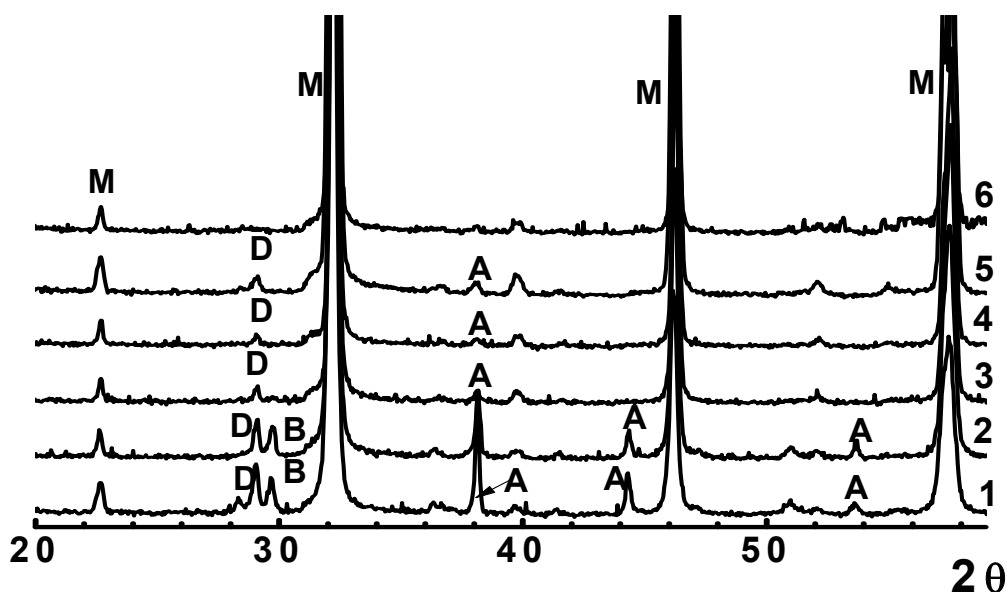
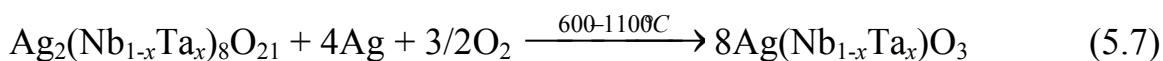
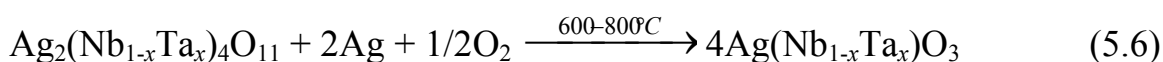
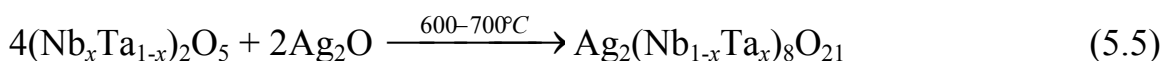


Рисунок 5.2 - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків складу  $\text{Ag}_2\text{O}-(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5$ , прожарених при 600 °С (1), 700 °С (2), 800 °С (3), 900 °С(4), 1000 °С (5), 1100 °С (6), М –  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , В– $\text{Ag}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_4\text{O}_{11}$ , D– $\text{Ag}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_8\text{O}_{21}$ , А – Ag.

При температурі 700 °С спотерігається зменшення вмісту металічного срібла в реакційній суміші, що свідчить про його окиснення киснем повітря та взаємодію з проміжними фазами з утворенням твердого розчину АНТ (реакції

5.6, 5.7). В інтервалі температур 600–1100 °С реакція утворення АНТ проходить з участю проміжних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  та металічного срібла. При 1000 °С суміш все ще містить слідові кількості проміжних продуктів. Однофазний твердий розчин АНТ було отримано тільки після термообробки при 1100 °С.

Виходячи із отриманих даних перебіг фазових перетворень при утворенні твердих розчинів та процес утворення АНТ методом твердофазних реакцій можна описати за допомогою нижченаведених реакцій:



На основі синтезованих однофазних порошків  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) одержано ряд керамічних матеріалів, спікання яких проводили в повітряній атмосфері в діапазоні температур 1100-1300 °С протягом 2-6 год.

Дослідження показали, що температура спікання кераміки на основі твердих розчинів АНТ залежить від їх хімічного складу. Так, збільшення концентрації танталу призводить до підвищення температури спікання. Однак, незалежно від температури спікання, щільна кераміка АНТ у цьому випадку не утворюється. При температурах вище 1100 °С спостерігається розклад твердих розчинів АНТ, що супроводжується утворенням металічного срібла та додаткових кристалічних фаз:  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ ,  $\text{Ag}_8(\text{Nb,Ta})_{26}\text{O}_{69}$  (рис. 5.3).

Спечені на повітрі зразки характеризуються високою пористістю (до 20%). Підвищення температури спікання до 1200 °С не призводить до збільшення густини, а супроводжується сегрегацією срібла на поверхні зразків у вигляді візуально помітних макровключень розміром до сотень мікрометрів. Присутність металічного срібла в спечених на повітрі зразках АНТ суттєво знижує питомий опір матеріалу, що супроводжується значним погіршенням його діелектричних параметрів, наприклад ростом електропровідності.

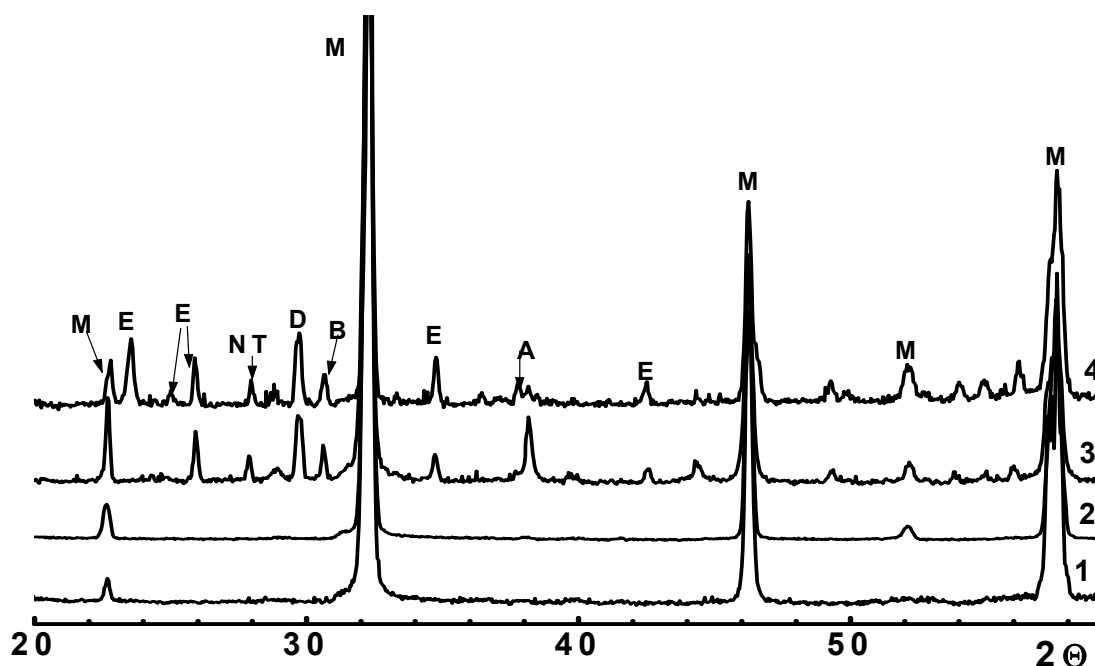
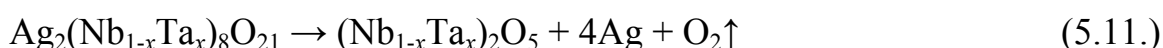
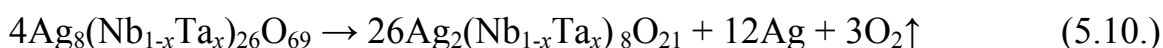
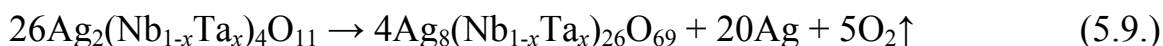
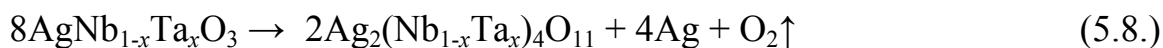


Рисунок 5.3 - Рентгенівські дифрактограми порошків АНТ  $x = 0.4$  (1) та  $x = 0.6$  (2), синтезованих при 1100 °С, кераміки АНТ ( $x = 0.4$ ) спеченої при 1200 °С протягом 4 год. (3), кераміки АНТ ( $x = 0.6$ ), спеченої при 1300 °С протягом 4 год. (4). В –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ , E –  $\text{Ag}_8(\text{Nb,Ta})_{26}\text{O}_{69}$ , NT –  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$ , А - Ag.

Виходячи з отриманих даних можна зробити висновок, що отримати щільну однофазну кераміку на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  на повітрі практично неможливо. Тому необхідні інші підходи до спікання даних твердих розчинів, які б дозволили отримувати матеріали з високим рівнем властивостей, зокрема нелінійних.

При прожарюванні нелегованих полікристалічних матеріалів на повітрі (1200 °С для  $x = 0.4$  та 1300 °С для  $x = 0.6$ ) встановлено, що розклад твердих розчинів АНТ можна проілюструвати наступною схемою:



## 5.2 Вплив легкоплавких добавок $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ та $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ на фазовий склад та мікроструктуру керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Для запобігання розкладання твердих розчинів АНТ необхідно знизити температуру їх спікання. Цього можна досягти шляхом введення в склад керамічного матеріалу легкоплавких добавок. Добавки про цьому мають задовольняти ряду вимог: мати температуру плавлення нижчу, ніж температура спікання основної фази, та не повинні призводити до погіршення функціональних властивостей (в даному випадку – не повинні призводити до зростання рівня діелектричних втрат). Тому в якості легкоплавких домішок було обрано ортотитанат цинку  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , та борат цинку  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ , які характеризуються низьким рівнем діелектричних втрат в широкому частотному діапазоні [172, 173]. Як показали дослідження, додавання легкоплавких домішок  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  або  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  в кількості 1–5 мас. % в склад твердих розчинів АНТ призводить до суттєвого (на 100–200 °С) зниження температури спікання кераміки на повітрі. При цьому густина матеріалів, спечених при 1050–1100 °С, досягає 95–97 % (табл.5.1) від теоретичної. Дослідження фазового складу одержаної легованої кераміки на основі твердих



розчинів АНТ показали, що у випадку введення 1 мас % легкоплавкої домішки ( $Zn_2TiO_4$  або  $ZnB_2O_4$ ) спечена кераміка не містить продуктів розкладу:  $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$ ,  $Ag_2(Nb,Ta)_8O_{21}$ ,  $Ag_8(Nb,Ta)_{26}O_{69}$  та металічного срібла (рис.5.4, криві 1, 3).

В той же час, при збільшенні концентрації домішки до 5 мас. % в кераміці з'являються незначні кількості додаткових фаз (рис.5.5, криві 2, 4). При цьому, у випадку домішки 5 мас. %  $ZnB_2O_4$ , матеріал на основі АНТ містить включення фази  $Zn(Nb,Ta)_2O_6$  зі структурою колумбіту, кількість якої збільшується зі збільшенням концентрації домішки (рис.5.5, крива 2). У випадку легування 5 мас. %  $Zn_2TiO_4$  утворюється додаткова фаза  $ZnTi(Nb,Ta)_2O_8$  з колумбітоподібною структурою іксіоліту (рис. 5.5, крива 4).

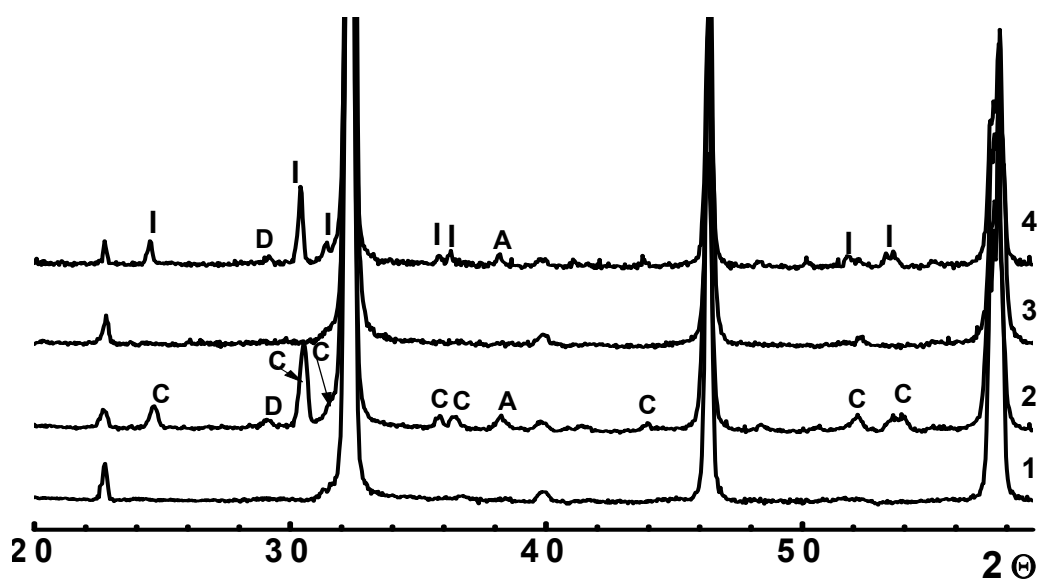


Рисунок 5.4 - Рентгенівські дифрактограми кераміки  $AgNb_{0.6}Ta_{0.4}O_3$ , спеченої при  $1100^\circ C$ , легуваної  $Zn_2TiO_4$  в кількості 1 мас. % (1) і 5 мас. % (2), а також  $ZnB_2O_4$  в кількості 1 мас. % (3) і 5 мас. % (4), C –  $Zn(Nb,Ta)_2O_6$ , I –  $ZnTi(Nb,Ta)_2O_8$ , A – Ag.

Результати досліджень мікроструктури кераміки, легуваної 5 мас % легкоплавких домішок, підтвердили присутність додаткових фаз  $ZnTi(Nb,Ta)_2O_8$  та  $Zn(Nb,Ta)_2O_6$  (рис.5.5). Механізм впливу легкоплавкої

домішки (зниження температури спікання і, як наслідок, запобігання термічного розкладу) полягає в розподілі цієї домішки в міжзеренному просторі, що сповільнює ріст зерен кераміки під час спікання.

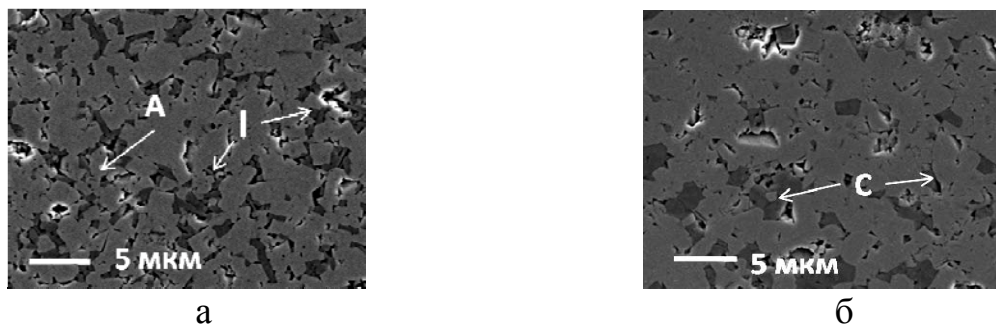


Рисунок 5.5 - Мікрофотографії шліфів кераміки  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , легованої 5 мас. %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (а) та 5 мас. %  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  (б). Збільшення 2500. Матрична фаза – АНТ, С –  $\text{Zn}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ , І -  $\text{ZnTi}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_8$ , А - Ag

**Таблиця 5.1 - Характеристики керамічних матеріалів на основі твердих розчинів АНТ, отриманих твердофазним методом**

Склад	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$	1150/4	4.7
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$	1200/4	5.1
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3 + 5 \text{ мас}\% \text{Zn}_2\text{TiO}_4$	1050/4	6.5
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3 + 5 \text{ мас}\% \text{ZnB}_2\text{O}_4$	1050/4	6.8
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3 + 1 \text{ мас}\% \text{Zn}_2\text{TiO}_4$	1050/4	6.9
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3 + 1 \text{ мас}\% \text{ZnB}_2\text{O}_4$	1050/4	7.0

### 5.3 Синтез наночастинок $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь-гель методом.

Для зниження температури спікання можуть бути використані «м'які» методи синтезу, зокрема, золь-гель метод. У випадку одержання твердих  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  розчинів використання цитратного методу не є оптимальним, оскільки він передбачає використання значної кількості органічних

компонентів, які можуть призвести до відновлення іонів аргентуму та, як наслідок, появи значної кількості металічного срібла в реакційній суміші. Це, в свою чергу, може призвести до порушення стехіометрії, появи додаткових фаз, включень металічного срібла в кінцевому матеріалі. Тому для синтезу наночасток твердих розчинів ANT розроблено алкоксидний метод. Аргентум вводили в систему у вигляді нітрату, ніобій і тантал – у вигляді алкоголятів (етилатів). Основними проблемами, які потрібно було подолати при розробці розчинної системи - запобігти відновленню іонів аргентуму з утворенням металічного срібла в розчині та гідролізу етилатів ніобію і танталу. Як розчинник для нітрату аргентуму було використано ацетонітрил, диметилформамід (ДМФА) та диметилсульфоксид (ДМСО). Нітрат аргентуму розчиняли в зазначених розчинниках в кількостях 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 та 0.5 моль/л. Розчинення проводили при кімнатній температурі в атмосфері повітря. Виявлено, що у випадку використання ДМФА та ДМСО при всіх зазначених концентраціях в розчині вже через 30 хв. спостерігалось помутніння – поява темного осаду – колоїдного срібла, утвореного відновленням нітрату аргентуму органічними компонентами розчину. У випадку використання ацетонітрилу одержані розчини в ряду концентрацій 0.1 - 0.4 моль/л залишалися прозорими протягом 1-2 діб. Для отримання золь-гель розчину змішували етилатів ніобію і танталу у молному співвідношенні 1:1 розчин аргентуму в ацетонітрилі. Стабілізувати етиланти ніобію і танталу та запобігти гідролізу вдалося шляхом додавання до розчину ацетилацетону в трикратному мольному надлишку по відношенню до ніобію і танталу.

Процеси, що при цьому відбувалися досліджували методом ЯМР спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ . На  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах етилатів ніобію, танталу та їх суміші спостерігається значне уширення сигналів протонів при атомах карбону (рис. 5.6), що свідчить про високу лабільність даних етилатів та швидкий обмін етилат-аніонами між окремими молекулами етилатних комплексів) а також утворення димерів та більш складних асоціатів етилатів ніобію і танталу.

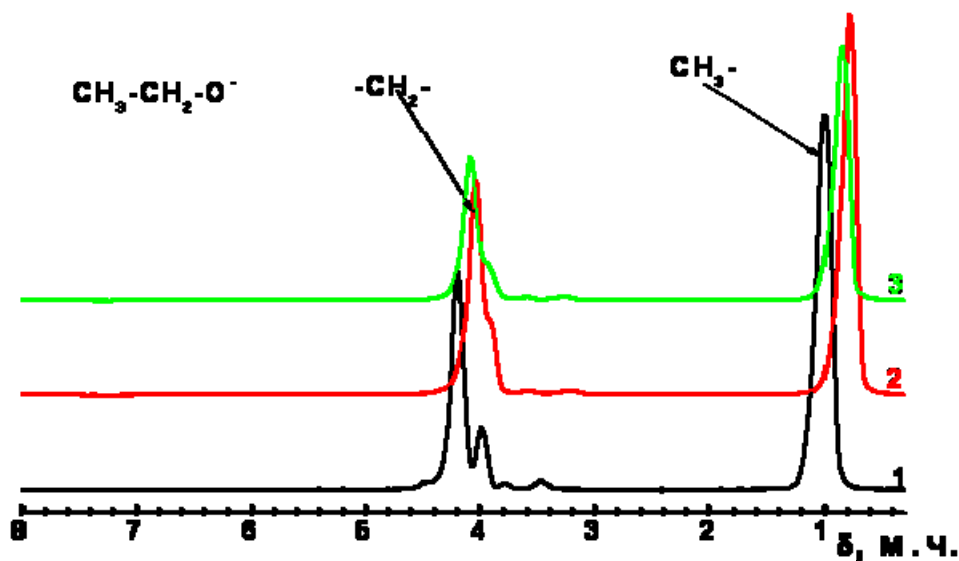


Рисунок 5.6 -  $^1\text{H}$ -ЯМР спектри етилатів ніобію (1), танталу (2) та їх суміші (3)

Усереднення піків, що відносяться до протонів етилат-аніонів вихідних етилатів на спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР після змішування етилатів ніобію та танталу свідчить про утворення гетеро металевих комплексів:



Таке хімічне перетворення забезпечує рівномірний розподіл йонів ніобію та танталу в об'ємі золь-гель розчину та створює передумови для такого ж рівномірного розподілу йонів при подальшому формуванні твердого розчину.

При додаванні до етилатів ніобію та танталу ацетилацетону відбувається часткове заміщення етилат-аніонів, про що свідчить зміщення сигналів  $^{13}\text{C}$  від четвертинних атомів карбону ацетилацетону після додавання його до етилатів ніобію і танталу. Так, поява сигналу при 198.7 м.ч. (зміщення від 193.23 м.ч. в ацетилацетону) на  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектрах продуктів взаємодії ацетилацетону зі змішаним етилатом ніобію-танталу (рис.5.7, крива 3) свідчить про входження

молекул ацетилацетону в склад комплексів за рахунок бідентатно-циклічної координації асас, що призводить до зниження електронної густини на вказаному атомі карбону і, як наслідок, значне зміщення в сторону слабкого поля (рис.5.7, крива 3)

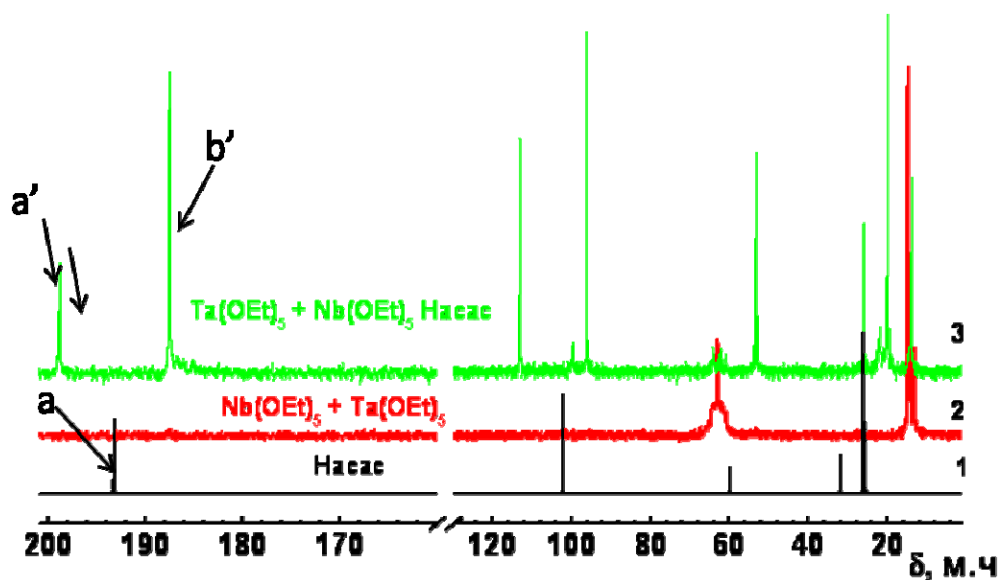
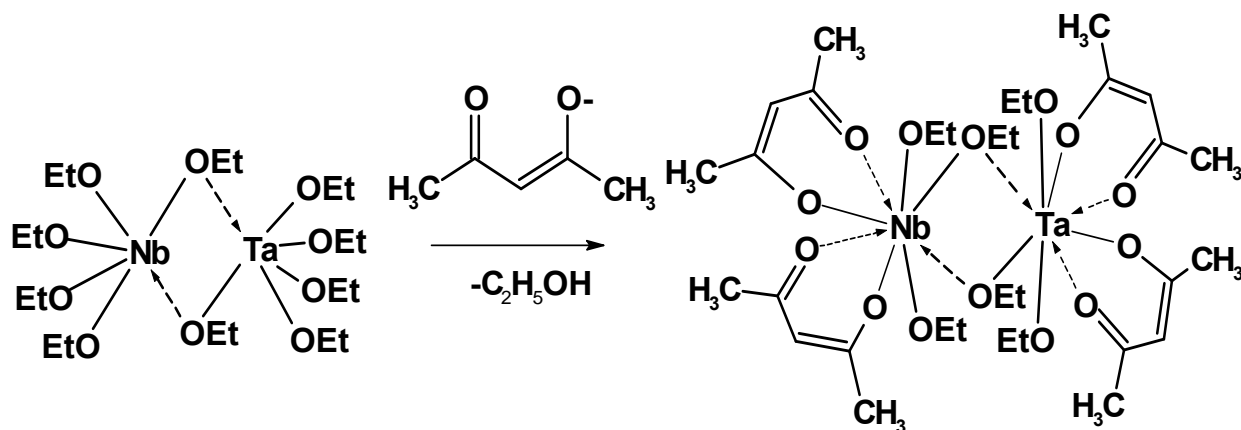


Рисунок 5.7 -  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектри ацетилацетону (1), суміші етилатів ніобію та танталу (2) та продуктів взаємодії етилатів ніобію-танталу з ацетилацетоном (3)

За результатами проведених досліджень запропоновано гіпотетичну модель будови координаційних полімерів, що утворюються при формуванні золь-гель розчину:



Результати досліджень показали можливість отримання стійких розчинних золь-гель систем в атмосфері повітря (без використання сухої атмосфери) для синтезу твердих розчинів ніобатів-танталатів аргентуму, що дозволяють значно спростити та здешевити технологію їх отримання.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу продуктів піролізу золь-гель розчину при синтезі наночастинок ANT (як стехіометричного складу, так і з надлишком аргентуму) втрата маси та екзотермічний пік при 400-500 °C пов'язані з окисненням та обугленням органічних компонентів (рис.5.8). Екзотермічний пік в діапазоні температур 500-620 °C пов'язаний зі згорянням вуглецю, утвореного в результаті окиснення органічних компонентів розчину та з формуванням кристалічної структури твердого розчину ANT. Зростання маси при цих температурах вказує на окиснення металічного срібла, яке виділилось в результаті відновлення нітрату аргентуму в процесі упарювання та піролізу золь-гель розчину.

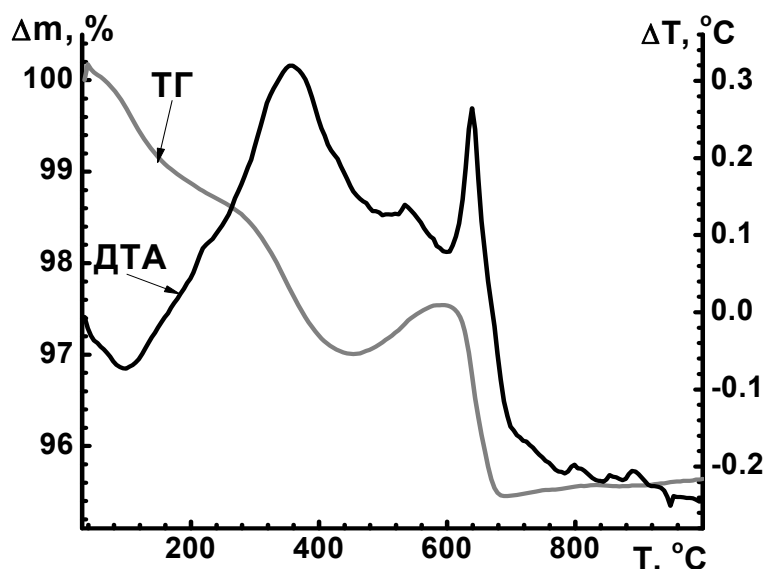


Рисунок 5.8 - Термогравіграми продуктів піролізу  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу.

Утворення металічного срібла в процесі піролізу підтверджується даними РФА (рис.5.9, а, крива 1), згідно з якими срібло присутнє в продуктах піролізу до температури 600 °C. Результати РФА також підтверджують

утворення кристалічної структури твердого розчину АНТ в діапазоні температур 600-650 °С (рис.5.9, а, крива 2). Результати досліджень показали, що як у випадку з наночастками стехіометричного складу, так і з 5 % мольним надлишком аргентуму отримані тверді розчини є однофазними, на дифрактограмах відсутні піки металічного срібла та додаткових кристалічних фаз (рис.4.9).

Однофазні частки, синтезовані золь-гель методом при 650 °С, використовували для спікання кераміки. Спікання кераміки проводили при температурах 1000-1100 °С. Дослідження фазового складу кераміки стехіометричного складу, спеченої при 1100 °С протягом 2 годин вказують на наявність слідових кількостей додаткової фази  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ . Присутність якої може бути пов'язана з утворенням металічного срібла на етапі піролізу золь-гель розчину, в результаті чого не все срібло вступило в реакцію.

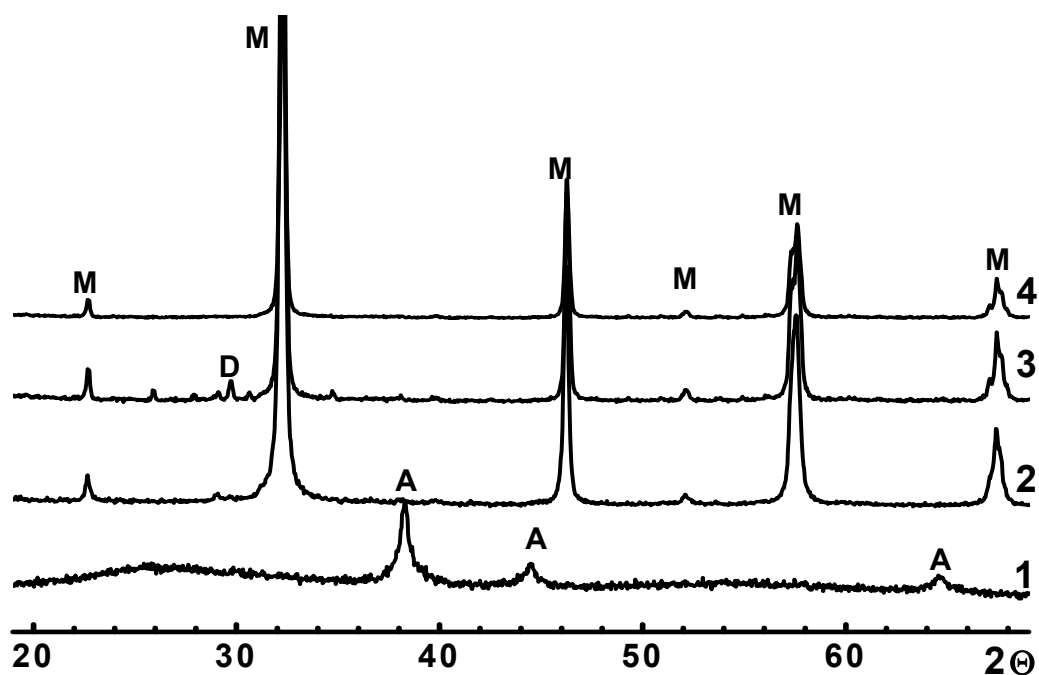


Рисунок 5.9 - Рентгенівські дифрактограми продукту піролізу гелю при отриманні наночасток твердого розчину АНТ стехіометричного складу прожареного при 500 °С (1), 650 °С (2) та кераміки такого ж складу (3), і з надлишком аргентуму (4), спеченої при 1100 °С (3), М – АНТ, D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ , А – металічне срібло.

Варто зазначити, що на дифрактограмі кераміки ANТ відсутні піки, притаманні металічному сріблу (рис.5.9, крива 3). Дослідження фазового складу кераміки, отриманої з додаванням 5 мольних % надлишку аргентуму та спеченої при вказаній температурі показали відсутність додаткових кристалічних фаз, в тому числі фази металічного срібла (рис.5.9, крива 4).

Результати мікроструктурних досліджень підтвердили наявність в кераміці ANТ стехіометричного складу включень додаткової фази  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  (рис.5.10, а). В той же час кераміка з надлишком аргентуму містить слідові кількості металічного срібла (рис.5.10, б).

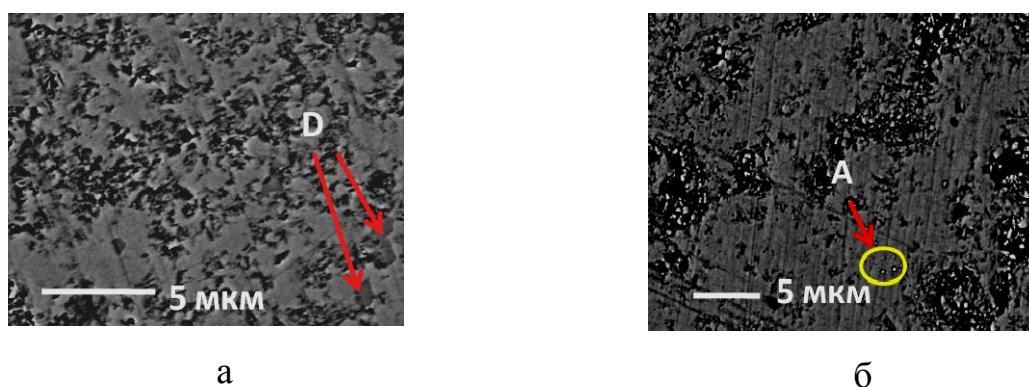


Рисунок 5.10 - SEM-BSE зображення шліфу кераміки складу  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , стехіометричного складу (а) спеченої при 1100 °С протягом 2 годин, та з 5 % надлишком срібла (б). D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ , А - Ag

#### 5.4. Отримання тонких плівок на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ золь-гель методом

Виявлено, що плівки на основі ANТ, як стехіометричного складу так і з надлишком аргентуму, спечені при температурах нижче 800 °С мали темно-синій колір, що може бути пов'язано з присутністю включень металічного срібла. Після спікання при температурах вище 800 °С плівки мають білий колір, тобто металічне срібло, виділене в результаті відновлення органічними



компонентами в процесі спікання окиснювалося киснем повітря та або входило в склад твердого розчину, або випаровувалося.

Дослідження фазового складу отриманих плівок показали відмінності в процесах фазоутворення тонких плівок та наночасток, одержаних з одного золь-гель розчину. Тонкі плівки на основі АНТ стехіометричного складу характеризувалися присутністю додаткових фаз:  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  (рис.5.11).

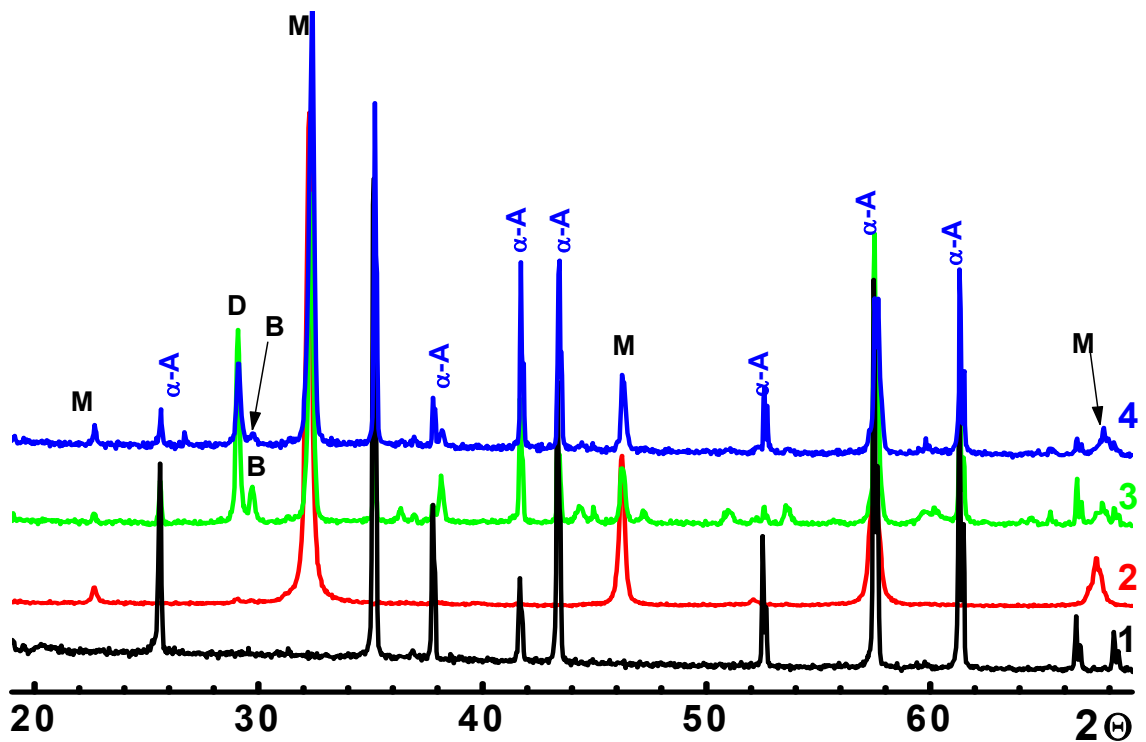


Рисунок 5.11 - Рентгенівські дифрактограми підкладки (1) наночасток АНТ отриманих при 650 °С (2), плівок спечених при 650 °С (3) та 750 °С (4),  $\alpha$ -А –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , М – АНТ, В –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$

Варто зазначити, що у наночасток та кераміки складу  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  співвідношення іонів А:В становить 1:1 ( $[\text{Ag}^+]:[(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)^{5+}] = 1:1$ ), тоді як у додаткових фаз воно змінюється до 1:2 і 1:4 для  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , та  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  відповідно, що свідчить про дефіцит срібла в тонких плівках. В той же час тонкі плівки мають білий колір, що свідчить про відсутність нано- і

мікрівключень металічного срібла – на рентгенівських дифрактограмах відсутні піки, притаманні металічному сріблу. Тобто, присутність срібло дефіцитних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , і  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  в тонких плівках ANT можна пояснити випаровуванням металічного срібла, або його оксиду під час спікання. Інтенсивне випаровування значних кількостей срібла у плівковому вигляді, що не спостерігається при отриманні наночастинок та кераміки, можна пояснити малою товщиною плівок та значною площею їх поверхні.

Дослідження фазового складу тонких плівок, отриманих з 5% надлишком аргентуму показали, що введення надлишку аргентуму не призводить до зникнення додаткових фаз (рис.5.12).

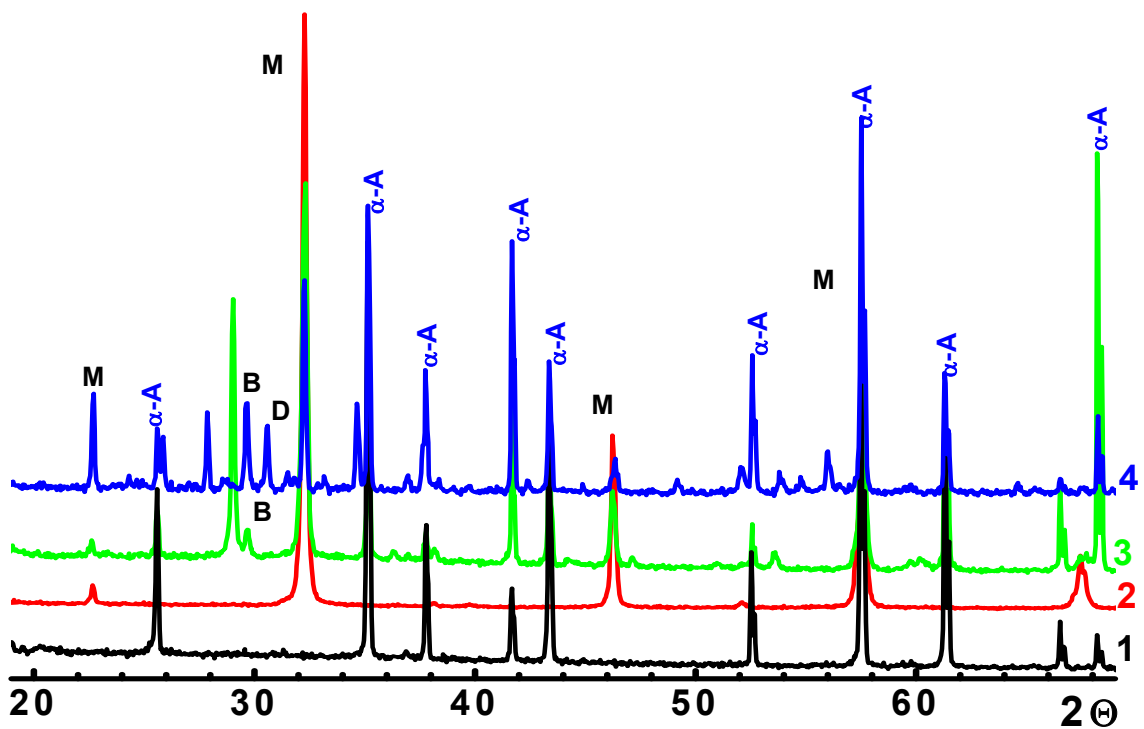


Рисунок 5.12 - Рентгенівські дифрактограми підкладки з полікристалічного оксиду алюмінію (1), порошку (2) та плівки (3) на основі ANT ( $x=0.5$ ) з 5% надлишком аргентуму, прожарених при 700 °C та 1000 °C (4),  $\alpha$ -A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , M – ANT, B –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ .

Незважаючи на використання принципово іншої розчинної системи при отриманні твердих розчинів ANT золь-гель методом в порівнянні з методом

Печіні, а саме з відсутністю в даному випадку полімерних компонентів розчину, результати мікроструктурних досліджень плівок ANТ вказують на схожі закономірності при формуванні структури тонких плівок з плівками, отриманими за цитратним методом. Як видно з даних електронної мікроскопії, тонкі плівки, отримані при повільному висушуванні характеризуються значною кількістю тріщин, відшаруванням від поверхні підкладки, плівка покриває не всю поверхню підкладки, утворюючи лише незначні «острівки» різного розміру та товщини (рис.5.13).

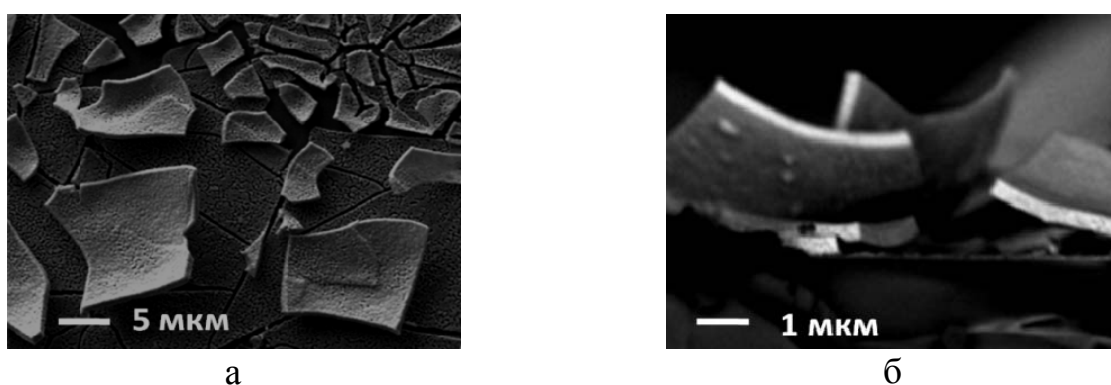


Рисунок 5.13 - SEM зображення поверхні (а) та перерізу (б) тонких плівок ANТ стехіометричного складу, отриманих без застосування термоудару, спечених при 850 °С.

У випадку застосування термоудару при попередній термообробці тонких плівок вдалося значно знизити кількість тріщин, їх розмір та покращити адгезію плівок до поверхні підкладок: не спостерігалось відшарувань плівок. (рис.5.14, а). Показано, що підвищення температури спікання суттєво впливає на розміри зерен. Плівки, спечені при 750 °С, характеризуються розміром зерен 50-80 нм, плівки, спечені при 950 °С, характеризуються зернами з обплавленими краями (рис.5.14, а) і розміром 400-600 нм (рис.5.14, б).

Результати проведених досліджень показали, що основним фактором, який визначає щільність є режими термообробки. Виявлено, що оптимальними умовами при отриманні тонких плівок на основі твердих розчинів ANТ є

проведення термоудару при температурах 500-600 °С та прожарювання в діапазоні температур 750-900 °С (табл.5.3).

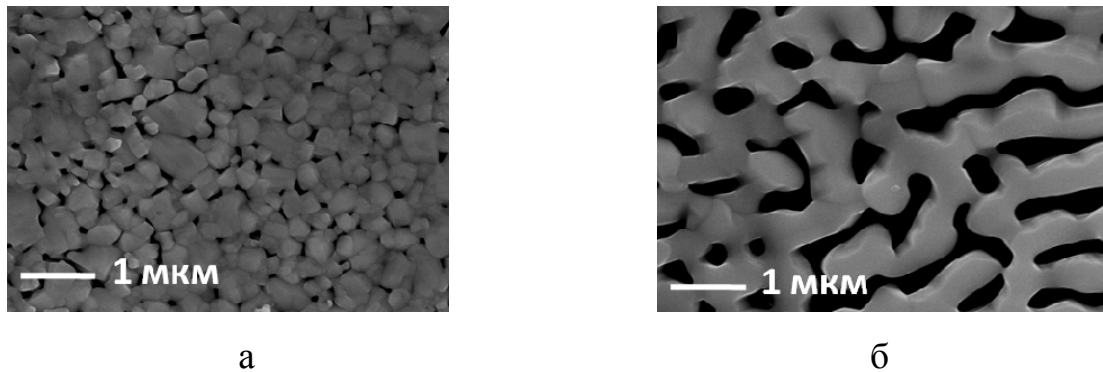


Рисунок 5.14 - SEM-BSE зображення поверхні тонких плівок на основі стехіометричного ANТ, отриманих із застосуванням термоудару і спечених при 750 (а) 950 °С (б),

Також показано можливість контролю товщини плівок від 100 до 400 нм шляхом зміни кількості шарів. Згідно з одержаними результатами одношарові плівки мають товщину близько 100-130 нм (рис.5.15, а), 5-шарові плівки мають товщину 350-450 нм (рис.5.15, б, табл.5.3).

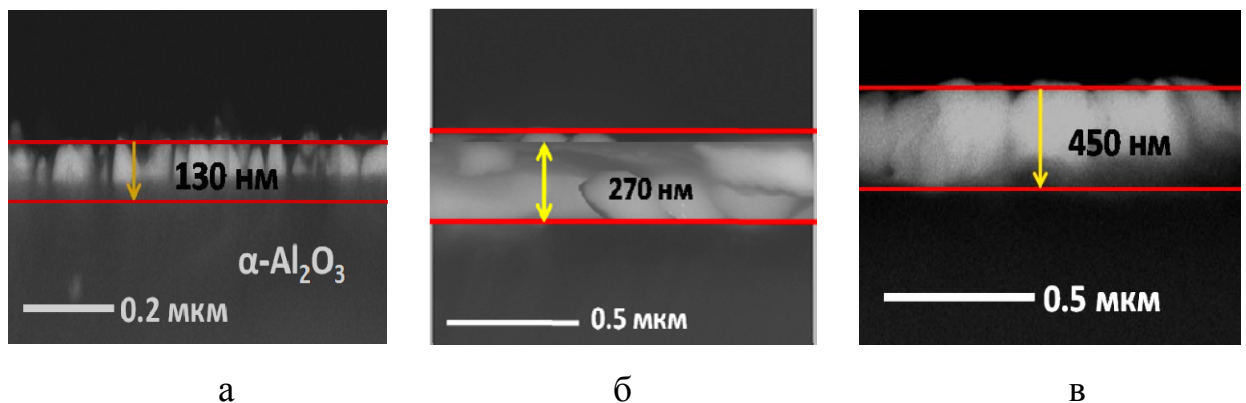


Рисунок 5.15 - SEM зображення перерізу тонких плівок ANТ стехіометричного складу, отриманих з використанням термоудару, прожарених при 750 °С, нанесені в 1 (а), 3 (б) та 5 (в) шарів.

**Таблиця 5.3 - Мікроструктурні характеристики тонких плівок складу  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , стехіометричного (Стех.) та з 5 % мольним надлишком аргентуму, отриманих із застосування термоудару.**

Зразок	Кількість шарів	$T_{\text{СП}}, ^\circ\text{C}$	Товщина, нм
Стех.	1	750	130
Стех.	3	750	240
Стех.	5	750	400
Стех.	3	950	380
+5%	3	900	300
+5%	3	1000	270

### 5.5 Отримання товстих плівок $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом tape-casting

Товсті плівки одержували методом tape-casting на основі твердого розчину  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу. Для нанесення були використані наночастки, синтезовані золь-гель методом при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год..

Згідно з даними РФА товсті плівки, як і у випадку тонких плівок характеризуються наявністю додаткових кристалічних фаз (рис.5.16). При температурах термообробки  $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  окрім основної фази товсті плівки АНТ містять додаткові фази  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$  та  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$ , наявність яких, на нашу думку, як і у випадку тонких плівок, пов'язана з дефіцитом срібла у зразках у зв'язку з його випаровуванням. При підвищенні температури спікання до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення числа додаткових кристалічних фаз та зростання їх вмісту (рис.5.16, крива 5).

Так, спікання плівок при температурі  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  призвело до появи в складі плівок кристалічних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$ ,  $\text{Ag}_8(\text{Nb},\text{Ta})_{26}\text{O}_{69}$  та  $(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_5$ . В той же час на всіх дифрактограмах спостерігається відсутність піків, притаманних металічному сріблу. Наявність вище вказаних додаткових фаз спричинена розкладанням твердого розчину АНТ, імовірно, за схожим механізмом як і у випадку з розкладанням твердого розчину АНТ, отриманого твердофазним методом при спіканні кераміки без додавання легкоплавких домішок (рис.5.3, реакції 5.8 – 5.11).

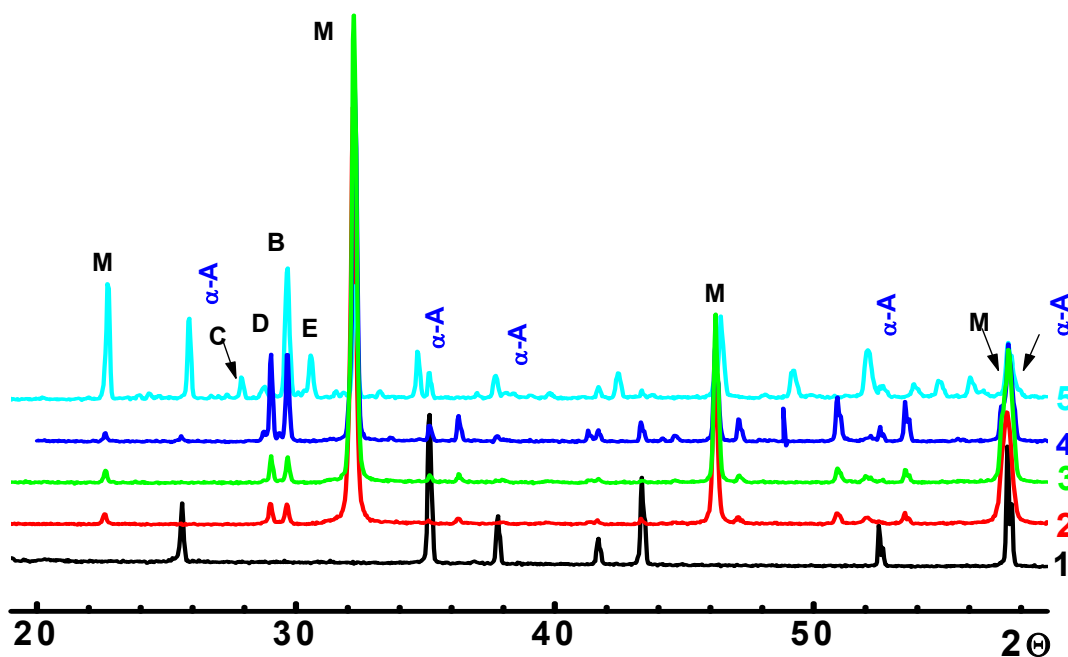
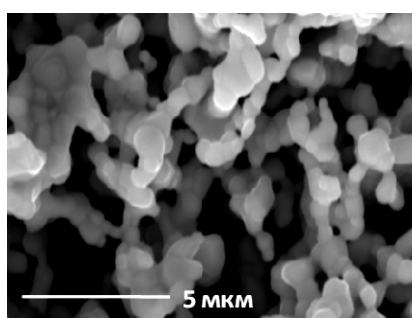
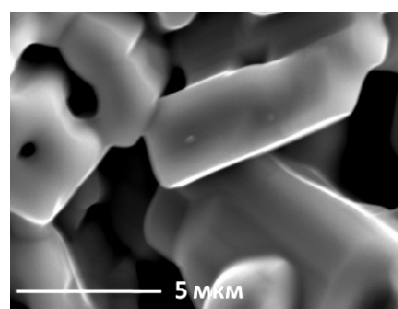


Рисунок 5.16 – Рентгенівські дифрактограми підкладки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) та товстих плівок  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , спечених при 800 (2), 900 (3), 1000 (4) і 1100 °C (5).  $\alpha$ -A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , M – ANT, B –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$

Аналіз даних мікроструктурних досліджень поверхні отриманих товстих плівок вказує на значну залежність розміру часток матеріалу плівок на основі ANT від температури спікання. Так, у порівнянні з твердими розчинами BST та BZT, зерна ANT при зростанні температури стрімко збільшуються в розмірах, спостерігається значне ущільнення мікроструктури плівок (рис.5.17, табл.5.4).



а



б

Рисунок 5.17 - SEM зображення поверхні товстих плівок на основі твердого розчину ANT ( $x=0.5$ ) (Стех.), спечених при 800 (а) і 1100 °C (б).

Дослідження мікроструктури перерізу плівок показали значну залежність їх товщини від температури спікання. Так, при підвищенні температури спікання спостерігається зменшення товщини плівок від 25 мкм для плівки, спеченої при 800 °С, до 10 мкм для плівки, спеченої при 1100 °С (рис.5.18, табл.5.4).

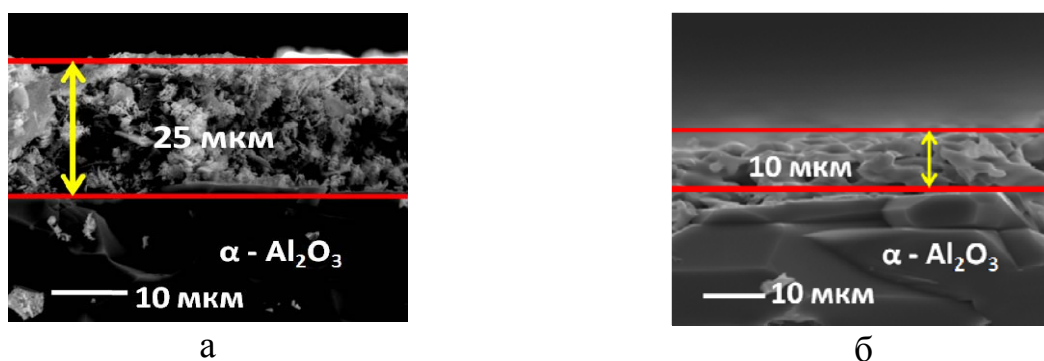


Рисунок 5.18 - SEM зображення перерізу товстих плівок на основі твердого розчину ANT ( $x=0.5$ ) стехіометричного складу, спечених при 800 (а) і 1100 °С (б).

**Таблиця 5.4 - Мікроструктурні характеристики товстих плівок на основі  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу, нанесені з товщиною 60 мкм.**

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Товщина, мкм	$D_{\text{зерна}}, \text{мкм}$
800	25	0.07
900	21	0.16
1000	15	0.5 – 1.5
1100	10	1 - 5

## 5.6 Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Результати досліджень температурних залежностей електрофізичних характеристик керамічних матеріалів на основі твердих розчинів ANT, легованих 1 мас %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  в радіочастотному діапазоні (1 МГц) показали

наявність декількох фазових переходів в діапазоні температур  $-150-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ : M3-M2 ( $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), M2-M1 ( $80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та M1-O ( $\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), де O – орторомбічна фаза, M1, M2, M3 – моноклінні фази (рис.5.19). Варто зазначити, що температура фазових переходів знижується зі збільшенням концентрації танталу в твердому розчині, що добре узгоджується з літературними даними [174]. Отримані керамічні матеріали в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі характеризуються значеннями діелектричної проникності  $\epsilon \sim 400-500$ , та відносно низькими діелектричними втратами  $\text{tg } \delta \sim 1 \cdot 10^{-3}$  (рис.5.20, а, табл.5.5).

Аналіз результатів вимірювань електрофізичних властивостей отриманих керамічних матеріалів на основі твердих розчинів в інтервалі частот від  $10^4-10^6$  Гц показав також відсутність частотної дисперсії діелектричної проникності в радіочастотному діапазоні (рис.5.20).

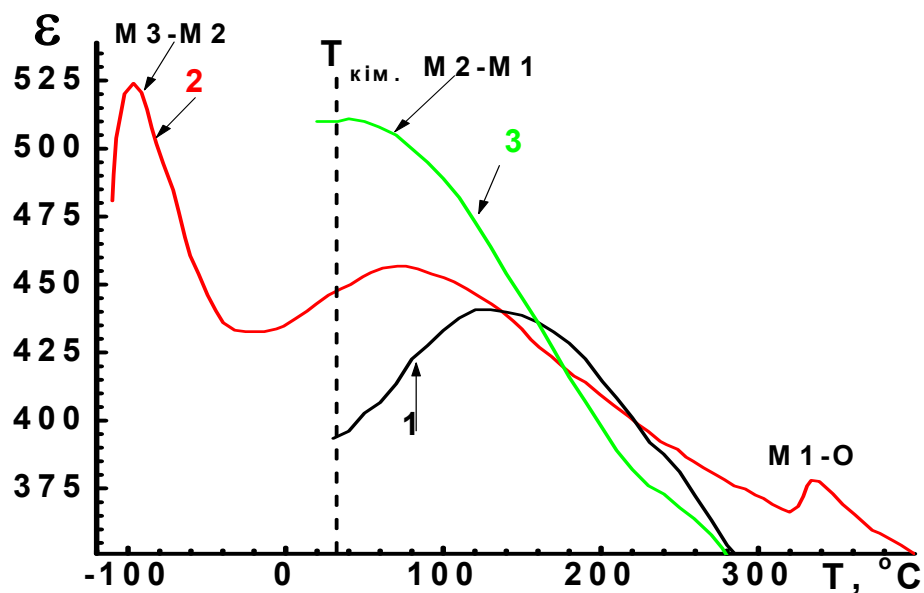


Рисунок 5.19 - Температурні залежності діелектричної проникності кераміки на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ,  $x=0.4$  (1),  $0.5$  (2),  $0.6$  (3), легованої 1 мас %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  та спеченої при  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 2 год. Частота - 1 МГц

При збільшенні кількості домішки до 5 мас. % діелектрична проникність матеріалу змінюється слабо (табл.5.5). В той же час спостерігається майже



двократне збільшення діелектричних втрат, що, вочевидь, пов'язано з присутністю в матеріалі додаткових кристалічних фаз та включень металічного срібла.

Присутність металічного срібла не тільки вносить додатковий вклад в діелектричні втрати матеріалу, але і суттєво знижує його питомий опір (до значень  $\rho \sim 10^9$  Ом·м), та, як наслідок, його електричну міцність. Згідно нашими даними, при подачі напруги на зразки кераміки ANT, легованого 5 мас. %  $Zn_2TiO_4$  або  $ZnV_2O_4$  ( $\rho \sim 10^9$  Ом·м), електричний пробій відбувається при напруженості поля  $1-2 \cdot 10^6$  В/м. В той же час для твердих розчинів ANT ( $x = 0.4, 0.6$ ), легованих 1 мас. %  $Zn_2TiO_4$  ( $\rho \gg 10^{10}$  Ом·м), у всьому дослідженому інтервалі напруженості поля ( $0-3 \cdot 10^6$  В/м) електричний пробій не спостерігався (рис.5.21).

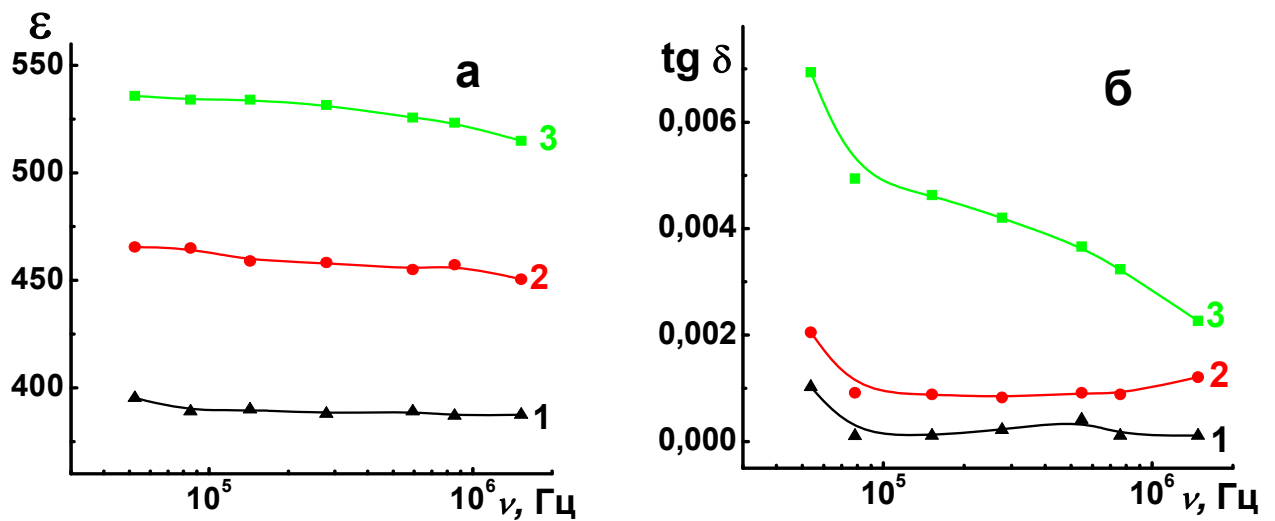


Рисунок 5.20 - Частотні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  з  $x = 0.4$  (1),  $x = 0.5$  (2),  $x = 0.6$  (3), легованих 1 мас %  $Zn_2TiO_4$

Крім того, в залежності від типу домішки (1 мас. %  $Zn_2TiO_4$ ), легований ANT демонструє виражену залежність діелектричної проникності від

величини прикладеного поля: коефіцієнт нелінійності  $n_R$  для кераміки ANТ ( $x=0.4$ ) досягає 9-12% (рис.5.20, табл.5.5).

Як показали результати досліджень синтезованих полікристалічних матеріалів в надвисокочастотному діапазоні, величини їх діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ) залишаються низькими: в залежності від хімічного складу, знаходяться в межах в межах  $2-3 \cdot 10^{-3}$  (табл.5.5).

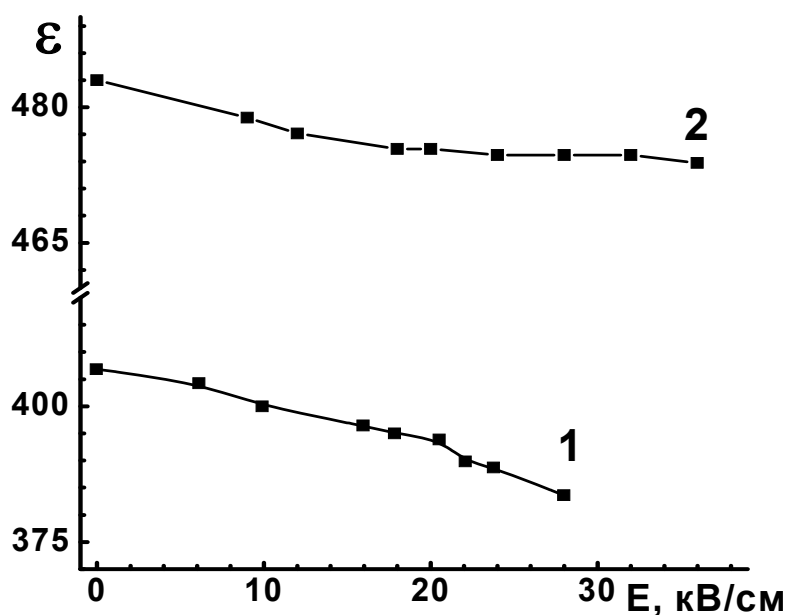


Рисунок 5.21 - Залежності діелектричної проникності керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$   $x=0.4$  (1) та 0.6 (2), легуваних 1 мас %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Вимірювання проведено при кімнатній температурі на частоті 1 МГц.

Дані вимірювань діелектричних характеристик об'ємних полікристалічних матеріалів, отриманих золь-гель методом показують незначні відмінності властивостей матеріалів, отриманих різними способами. Так, кераміка, отримана золь-гель методом, як стехіометричного складу, так і з 5 мольних % надлишком аргентуму, характеризується в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі дещо нижчими значеннями діелектричної проникності:  $\epsilon \sim 320-370$  (рис.5.22, а). При цьому рівень діелектричних втрат зберігається на відносно низькому рівні:  $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$  (рис.5.22, б).

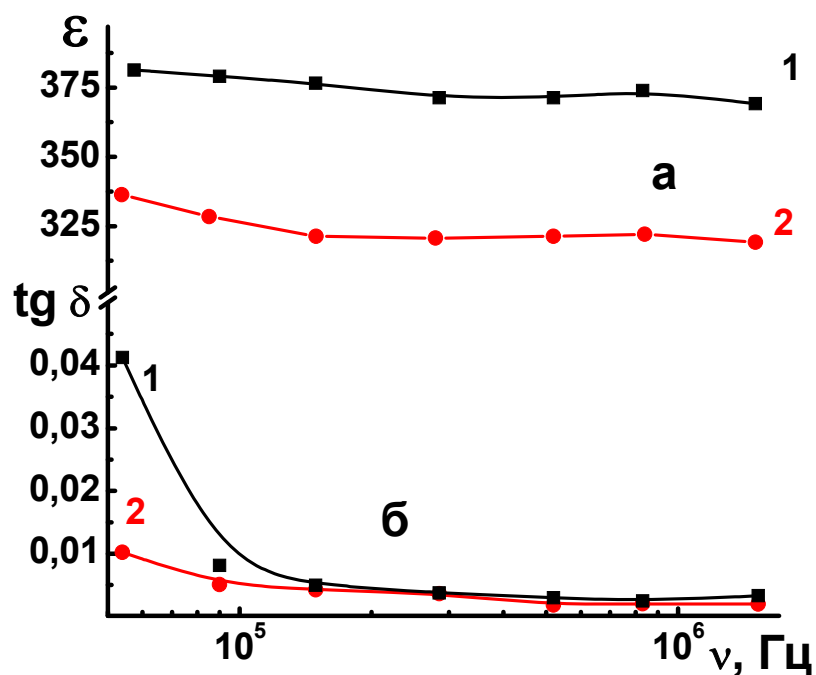


Рисунок 5.22 - Частотні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) кераміки  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу (1) та з надлишком аргентуму, отриманої золь-гель методом та спеченої при  $1100^\circ\text{C}$  протягом 2 годин.

Результати вимірювань електрофізичних характеристик керамічних матеріалів, як стехіометричного складу, так і з введенням 5 мольних % надлишку аргентуму в надвисокочастотному діапазоні (3 ГГц) при кімнатній температурі вказують на високий рівень властивостей: значення діелектричної проникності даних матеріалів знаходиться в межах  $\epsilon \sim 300\text{-}370$ , при цьому рівень діелектричних втрат становить  $\text{tg } \delta \sim 5\text{-}7 \cdot 10^{-3}$ .

Характеристики одержаних матеріалів наближаються до характеристик аналогічних матеріалів, отриманих шляхом спікання протягом 6-8 годин в атмосфері кисню, для яких при кімнатній температурі на частоті 4 ГГц значення діелектричної проникності становило  $\epsilon \sim 400\text{-}500$ , рівень діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 2\text{-}3 \cdot 10^{-3}$  [135].

**Таблиця 5.5 – Електрофізичні характеристики твердих розчинів АНТ, отриманих твердофазним методом**

Склад	$\varepsilon_{1\text{ МГц}}$	$\text{tg } \delta_{1\text{ МГц}}$	$n_{R1\text{ МГц}}, \%$	$\varepsilon_{4\text{ ГГц}}$	$\text{tg } \delta_{4\text{ ГГц}}$
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$	–	–	–		
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$	–	–	–		
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ +5 мас% $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	390	$5.1 \cdot 10^{-3}$	–		
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}$ +5 мас% $\text{ZnB}_2\text{O}_4$	420	$3.7 \cdot 10^{-3}$	–		
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ +1 мас% $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	400	$3.2 \cdot 10^{-3}$	12	380	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ +1 мас% $\text{ZnB}_2\text{O}_4$	470	$2.2 \cdot 10^{-3}$	9	410	$2 \cdot 10^{-3}$

### 5.7 Електрофізичні властивості тонких плівок $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Діелектричні властивості плівок вивчали резонансними методами в температурному діапазоні  $-269 - 150\text{ }^\circ\text{C}$  на частоті 14.3 ГГц. Результати вимірювань температурних залежностей діелектричної проникності показали, що тонкі плівки на основі твердого розчину АНТ ( $x=0.5$ ) стехіометричного складу, демонструють при кімнатній температурі значення діелектричної проникності  $\varepsilon \sim 350-400$ , тангенса кута діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 10^{-2}$  (рис.5.23).

Варто зазначити, що температура спікання плівок суттєво впливає на характер температурних залежностей електрофізичних характеристик: плівки, спечені при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  демонструють розмитий максимум діелектричної проникності в області температур  $-100 - +50\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.5.23, а, крива 1), тоді як плівки, спечені при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуються більш вузьким максимумом діелектричної проникності ( $-150 - -50\text{ }^\circ\text{C}$ , рис.5.23, а, крива 2), що можна пояснити більш високим рівнем кристалічності тонких плівок. Спечених при вищих температурах.

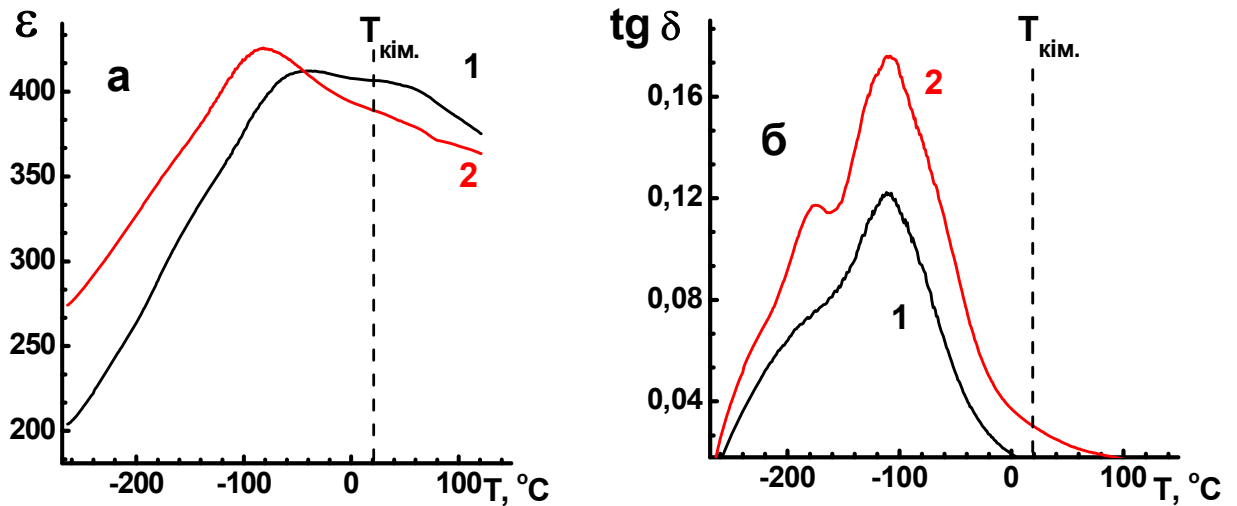


Рисунок 5.23 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) тонких плівок на основі  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу, спечених при 750 (1) і 950 °С. (частота - 14.3 ГГц)

### 5.8 Електрофізичні властивості товстих плівок на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Дослідження електрофізичних властивостей товстих плівок на основі твердого розчину АНТ ( $x=0.5$ ) стехіометричного складу, спеченої при 1000 °С в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) вказують на значення діелектричної проникності 30-40, що на порядок величини нижче, ніж у кераміки та тонких плівок. Різницю властивостей керамічних матеріалів тонких та товстих плівок можна пояснити різною їх щільністю. Варто зазначити, що тангенса кута діелектричних втрат для товстих плівок, спечених при 1000 °С залишається на відносно низькому рівні  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  при кімнатній температурі (рис.5.24).

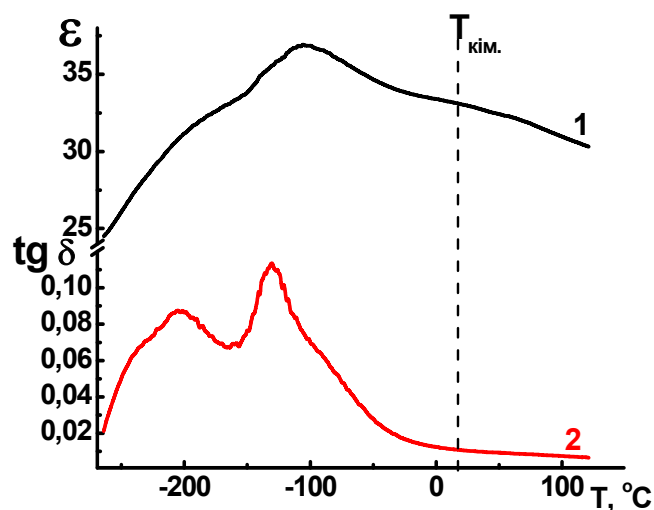


Рисунок 5.24 - Температурні залежності діелектричної проникності (1) та тангенса діелектричних втрат (2) товстої плівки складу  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , прожареної при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 годин, виміряні в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц)

### Висновки до розділу 5

1. Показано, що процес формування кристалічної фази  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  зі структурою типу перовськіту при твердофазному методі синтезу є багатостадійним і включає в себе утворення проміжних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  і металічного срібла. Встановлено, що введення 1-5 % мас. легкоплавких домішок  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  або  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  в склад матеріалів на основі АНТ призводить до суттєвого (на  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ) зниження температури спікання. Вперше в атмосфері повітря отримано однофазні керамічні матеріали на основі твердих розчинів АНТ.

2. Розроблено золь-гель методику синтезу твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , що дозволяє отримувати однофазні наночастки на їх основі при відносно низьких температурах –  $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Виявлено суттєві відмінності в процесах фазоутворення наночасток і тонких плівок: у випадку тонких плівок спостерігається Присутність складі додаткових фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$  та  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ .

Виявлено, що застосування термоудару дозволяє підвищити щільність тонких плівок на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Показано можливість контролювати товщину нанесених тонких плівок: від 100 до 450 нм.

4. Показано, що керамічні матеріали на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , отримані твердофазним методом синтезу та леговані легкоплавкими домішками  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  або  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ , не залежно від вмісту домішки, характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі високими значеннями діелектричної проникності ( $\epsilon$ )  $\sim 400-500$ , низькими діелектричними втратами ( $\text{tg } \delta$ )  $\sim 10^{-3}$  та коефіцієнтом нелінійності 9-12%. Встановлено, що керамічні матеріали на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , спечені на повітрі протягом 2 год. з наночасток, синтезованих золь-гель методом як стехіометричного складу, так і з наночасток з 5 мольним % надлишком аргентуму характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі значеннями діелектричної проникності 350-400 та низьким рівнем діелектричних втрат –  $2 \cdot 10^{-3}$ .

5. Показано, що тонкі плівки на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  стехіометричного складу, нанесені в три шари і спечені при 750 і 950 °С демонстрували при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні значення діелектричної проникності  $\epsilon \sim 350-400$  та низький рівень діелектричних втрат –  $\text{tg } \delta \sim 2-5 \cdot 10^{-2}$ . Виявлено, що товсті плівки на основі твердого розчину АНТ ( $x=0.5$ ) стехіометричного складу характеризуються при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні діелектричною проникністю  $\epsilon \sim 30-40$  та відносно низьким рівнем діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 1 \cdot 10^{-2}$ .

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукову та практичну задачу щодо оптимізації методів синтезу твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , а також одержанням на їх основі керамічних та плівкових нелінійних діелектричних матеріалів.

1. Встановлено, що отримання твердофазним методом магнієвмісних композитів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  магнієвмісними домішками  $MgO$  і  $Mg_2TiO_4$  супроводжується їх взаємодією з утворенням додаткових кристалічних фаз  $Mg_2TiO_4$ ,  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$  та  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  і зменшенням частки барію в основній фазі. Показано, що формування фази  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  включає в себе утворення проміжних фаз  $BaTiO_3$ ,  $BaZrO_3$  та  $Ba_2TiO_4$  і вимагає високих температур (понад  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Виявлено, що утворення  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  проходить з участю проміжних кристалічних фаз  $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$ ,  $Ag_2(Nb,Ta)_8O_{21}$  та фази металічного срібла. Показана можливість зниження температури спікання  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  на  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  за рахунок введення легкоплавких домішок  $Zn_2TiO_4$  або  $ZnB_2O_4$ .

2. Встановлено, що золь-гель методи синтезу дозволяють отримати однофазні наночастки твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  при температурах  $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  в одну стадію

3. Отримано тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  з використанням методів spin coating і tape casting. Показано, що тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  є однофазними, в той час як плівки на основі  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , спечені в повітряній атмосфері, містять додаткові фази  $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$ , та  $Ag_2(Nb,Ta)_8O_{21}$ . Виявлено, що застосування термоудару дозволяє значно підвищити щільність всіх досліджуваних плівок.

4. Показано, що введення магнієвих домішок  $MgO$  або  $Mg_2TiO_4$  в керамічні матеріали на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  призводить до зміщення точки Кюрі в сторону низьких температур, і дозволяє отримати нелінійні матеріали з



поєднанням високого коефіцієнту нелінійності ( $\eta_R \sim 50-60\%$ ) та низькими діелектричними втратами ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-4}-10^{-3}$ ). Встановлено, що збільшення вмісту цирконію в керамічних матеріалах на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  дозволяє одержати керамічні матеріали з високим коефіцієнтом нелінійності ( $\eta_R \sim 30-62\%$ ) та низькими діелектричними втратами ( $\text{tg } \delta \sim 10^{-4}-10^{-3}$ ). Показано, що керамічні матеріали на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , леговані  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  або  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ , характеризуються в радіочастотному діапазоні діелектричною проникністю  $\varepsilon \sim 420-500$ , низькими діелектричними втратами  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ , та високою термостабільністю вказаних параметрів.

5. Встановлено, що тонкі плівки  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{ MgO}$  ( $x=0.2-0.6$ ) та  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.2-0.5$ ) в надвисокочастотному діапазоні (10-14.3 ГГц) при кімнатній температурі характеризуються коефіцієнтом нелінійності  $\eta_R \sim 3-10\%$  в поєднанні з низькими діелектричними втратами -  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}-10^{-2}$ . Вперше показано що, тонкі плівки на основі твердого розчину  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  мають високі значення діелектричної проникності ( $\varepsilon \sim 350-400$ ) та низькі діелектричні втрати ( $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$ ) в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц). Товсті плівки на основі вказаних твердих розчинів характеризуються значеннями діелектричної проникності  $\varepsilon \sim 20-40$  і низькими діелектричними втратами  $\text{tg } \delta \sim 1-8 \cdot 10^{-3}$

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972 – 248 с.
- 2 Вербицкая Т.Н. Вариконды / Т.Н. Вербицкая. – М-Л: Госэнергоиздат 1958. — 64 с.
- 3 Weil C. Nonlinear dielectrics for microwave applications - ferroelectrics and liquid crystals / C. Weil and R. Jakoby IEEE - MTT/AP German Newsletter – 2002. – V.6 06/
- 4 Tagantsev A.K. Ferroelectric Materials For Microwave Tunable Applications / A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh & N. Setter // Journal Of Electroceramics – 2003. – V. 11 – P. 5–66
- 5 Рез И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко - М.: Радио и связь, 1989. 286 с.
- 6 Vendik O.G. Ferroelectric Tuning of Planar and Bulk Microwave Devices / O.G. Vendik, E.K. Hollmann, A.B. Kozyrev, and A.M. Prudan // Journal of Superconductivity – 1999. – V. 12. - P. 325-329.
- 7 Lancaster M.J. Thin-film ferroelectric microwave devices /, M.J. Lancaster, J. Powell, and A. Porch // Supercond. Sci. Technol – 1998. - V11. – P. 1323-1347.
- 8 Miranda F.A. Ferroelectric Thin Films-Based Technology for Frequency and Phase-Agile Microwave Communication Applications. / F.A. Miranda, F.W. Van Keuls, R.R. Romanofsky, C.H. Mueller, S. Alterovitz, and G. Subramanyam. // Integrated Ferroelectrics – 2002. - V. 42. - P. 131-149.
- 9 Gevorgian S. Tunable microwave devices based on bulk and thin film ferroelectrics / S. Gevorgian, E. Carlsson, E. Wikborg, and E. Kollberg, Intergrated Ferroelectrics – 1998. – V. 22. – P. 245-257.
- 10 Wolf S.A. Frequency Agile Materials for Electronics (FAME)-Progress in the DARPA Program / S.A. Wolf, D. Treger // Integrated Ferroelectrics, V. 42. – P. 39-55 (2001)

- 11 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель — М.: Наука, 1978. — 789 с.
- 12 Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication / M.T. Sebastian – 2008 - UK, Oxford: Elsevier Science. 680 p.
- 13 Weil C. Ferroelectric thick film ceramics for tunable microwave coplanar phase shifters / C. Weil, Wang, H. Downar, J. Wenger, and R. Jakoby // Frequenz - 2000. – V. 54. -P. 250-256.
- 14 A. Navrotsky. Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. / A. Navrotsky, D. J. Weidener // American Geophysics Union, Washington, DC – 1989. - V. 45. 219 p.
- 15 Смоленский Г. А. Новые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский // Усп. Физ. наук. – 1957. – Т. 62, № 1. – С. 41–69.
- 16 Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // Naturwissenschaften. – 1926. – V. 14. – P. 477–485.
- 17 Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
- 18 Ullmann H. Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data / H. Ullmann, N. Trofimenko // J. Alloy. Comp. – 2001. – V. 316, N 1-2. – P. 153–158.
- 19 Trofimenko N. E. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$  perovskite-type oxides / N. E. Trofimenko, H. Ullmann // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – V. 20, N 9. – P. 1241–1250.
- 20 Ullmann H. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes / H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz [et al.] // Sol. St. Ionics. – 2000. – V. 138, N 1-2. – P. 79–90.

21 Trofimenko N. E. Co-doped LSGM: composition–structure–conductivity relations / N. E. Trofimenko, H. Ullmann // *Sol. St. Ionics*. – 1999. – V. 124, N 3-4. – P. 263–270.

22 Веневцев Ю. Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. – М.: Химия, 1985. – 255 с.

23 Haertling G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology / G. H. Haertling // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, N 4. – P. 797–818.

24 Xu Y. Ferroelectric materials and their applications / Xu Y. – N. H.: Elsevier Science & Technology Books, 1991. – 392 p.

25 Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в СВЧ технике / О.Г. Вендик. - М.: Сов. Радио, 1979. 272 с.

26 Zhou L. Dependence of the Structural and Dielectric Properties of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  Ceramic Solid Solutions on Raw Material Processing / L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista // *Journal of the European Ceramic Society* - 1999.- V. 19 – P. 2015-2020.

27 Vijatović M. M. History and Challenges of Barium Titanate: Part I / M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović // *Sci. Sinter*. – 2008. – V.40. – P. 155–165.

28 Brzozowski E. Lowering the synthesis temperature of high-purity  $BaTiO_3$  powders by modifications in the processing conditions / E. Brzozowski, M. S. Castro // *Thermochim. Acta*. – 2003. – V.398, N 1-2. – P. 123–129.

29 Kim H. T. Effect of starting materials on the properties of solid-state reacted barium titanate powder / H. T. Kim, J. H. Kim, W. S. Jung, D. H. Yoon // *J. Ceram. Process. Res.* – 2009. – V.10, N 6. – P. 753–757.

30 Yoon D. H. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application / D. H. Yoon // *J. Ceram. Process. Res.* – 2006. – V.7, N 4. – P. 343–354.

31 R.A. Vargas-Ortíz, F.J. Espinoza-Beltrán and J. Muñoz-Saldaña (2012).  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  Ceramics Synthesized by an Alternative Solid-State Reaction Route,

Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/sintering-of-ceramics-new-emerging-techniques/ba1-xsrxtio3-ceramics-by-an-alternative-solid-state-reaction-route>

32 Liou YC. Synthesis and diffused phase transition of  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  ceramics by a reaction-sintering process / YC. Liou, CT Wu // *Ceram Intern* – 2008. – V. 34. – P. 746-752.

33 Beauger A. Synthesis reaction of metatitanate  $BaTiO_3$  / A. Beauger, J.C. Mutin, J.C. Niepce // *J. Mater. Sci.* – 1983 – V.18 – P. 3543-3550.

34 Berbenni V. Synthesis of  $Sr_xBa_{(1-x)}TiO_3$  Solid Solutions from the Mechanically Activated System  $BaCO_3 - SrCO_3 - TiO_2$  / V. Berbenni A. Marini // *Z. Naturforsch.* – 2002. - V. 57, - P. 859–864.

35 V.N. Shut, S.R. Syrtsov and V.L. Trublovsky \ Ferromagnetic properties of compositionally graded BST ceramics \ *Phase Transitions* – 2010.- V. 83, N. 5.- P 368–377.

36 Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки [Пер. с яп.] – М.: Энергия, 1976. – 336 с.

37 Cernea M. Sol-Gel Synthesis and Characterization of  $BaTiO_3$  Powder / M. Cernea // *J. Optoelectron. Adv. M.* – 2005. – V. 7. – P. 3015–3022.

38 Bassano A. Synthesis of Y-doped  $BaCeO_3$  nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics / A. Bassano, V. Buscaglia, M. Viviani [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2009. – V.180. – P. 168–174.

39 Pavlovic V. P. Synthesis of  $BaTiO_3$  from a mechanically activated  $BaCO_3$ - $TiO_2$  system / V. P. Pavlovic, B. D. Stojanovic, V. B. Pavlovic [et al.] // *Sci. Sinter.* – 2008. – V.40. – P. 21–26.

40 Mukhopadhyay S.M. Surface chemical states of barium titanate: influence of sample processing / S.M. Mukhopadhyay, T.C.S. Chen // *J. Mater. Res* – 1995.- V. 10. – P. 1502–1057.

41 Hoffmann S. Control of the morphology of CSD prepared (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films / S. Hoffmann, R. Waser // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. - V. 19. – P. 1339–1343.

42 Brinker C.J. The physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, W. George, Scherer. - Boston, Academic press – 1990, 447 p.

43 Bradley D.C. The preparation of zirconium alkoxides / Bradley D.C., Abd el Halim F.M., Sadek E.A., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. –1952. – P.2032-2035.

44 Patent 3,330,697 U.S. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M. – filed 26.08.1963.

45 Kakihana M. Invited review “Sol-gel” preparation of higt temperature superconducting oxide / M. Kakihana // Journal of sol-gel sience and technology. – 1996. – V. 6. – P. 7-55.

46 Milanova M. M. A simple solution route to the synthesis of pure La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at 700-800°C by polymerized complex method / M. M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura // Journal of Alloys and Compounds – 1996. - V. 242, № 5 – P. 6-10.

47 Milanova M.M. Preparation and characterization of solid state lanthanum-titanium citrate complexes / M.M. Milanova, M.G. Aмаudov, M.M. Getsova, D.S. Todorovsky // Journal of Alloys and Compounds – 1998. - V. 264, № 4. – P. 95-103.

48 Cary F.A. Advanced organic chemistry, part B: reactions and synthesis / F.A. Cary, R.J. Sandberg – 1977 New York.: Plenum press, 643 p.

49 Anderson H.U. Advanced in Ceramics: Ceramic powder Science / H.U. Anderson, M.J. Pennell, J.P. Guha – 1987. - V. 21, Westerwille, OH.: Amer. Ceram. Soc. 91 p.

50 Zhang S.C. Synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fibers from an organic acid solution / S.C. Zhang G.L. Messing, W. Hueber, M.M. Coleman // *J. Mater. Res.* – 1990 -. V. 5. - P. 1806-1812.

51 Cho S.G. Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process / S.G. Cho, P.F. Jonson, R.A. Condrate // *J. Mater Sci.* – 1990 – V. 25. – P .4738-4744.

52 O. Uchiyama, M. Kakihana, M. Arima, et.al, *Advanced materials* 93, I/A: Ceramic powders, corrosion and advanced processing, ed. by N. Mizutani, et al - 1994. -Trans. Mater, Res. Soc. JPN 14A, 743 p.

53 Tai L.W. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors / L.W. Tai, P.A. Lessing // *J. Mater. Res.* - 1992 – V. 7. - P. 502-510.

54 Ianculescu A. Investigation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ceramics prepared from powders synthesized by the modified Pechini route / A. Ianculescu, D. Berger, M. Viviani, et. al // *Journal of the European Ceramic Society* – 2007. - V. 27 № 3 - P. 3655–3658.

55 Ianculescu A. Synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  by soft chemistry routes / A. Ianculescu, D. Berger, C. Matei, et.al // *J Electroceram* – 2010. – V. 24, № 6 – P. 46–50.

56 Третьяков Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов. Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев – М.: Наука, 2006. – Т1 400 с

57 Zekonyte J. Sputtering and Surface Modification of Thermoplastic Polymers with Low Energy Ion Beams: PhD Dissertation : 22.10.2005 / J. Zekonyte. – Kiel., 2005. – 239 p

58 Maune H. Nonlinear ceramics for tunable microwave devices / H. Maune // *J. Microsyst. Technol.* – 2011. - V 17, № 2. - P. 213–224.

59 Derby B. Inkjet printing ceramics: From drops to solid / B. Derby // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31, № 14. - P. 2543–2550.

60 Friederich A. Inkjet-Printed Metal-Insulator-Metal Capacitors for Tunable Microwave Applications / A. Friederich, C. Kohler, M. Nikfalazar et. al. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2015. - V. 12, № 1. - P. 164–173.

61 Stringer J. Limits to feature size and resolution in ink jet printing / J. Stringer, B. Derby // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29, № 5. – P. 913–918.

62 Красов В.Г. Толсто пленочная технология в СВЧ микроэлектронике / В.Г. Красов, Г.Б. Петраускас, Ю.С. Чернозубов.; М.: Радио и связь, 1985. 267 с.

63 Leng Y.J. Effect of characteristics of  $Y_2O_3/ZrO_2$  powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells / Y.J. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor, et. al. // *J. Power Sources.* – 2003. – V. 117 – P. 26–34.

64 Leng Y.J. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction / Y.J. Leng, S.H. Chan, S.P. Jiang, K.A. Khor // *Solid State Ionics* – 2004. - V. 170. – P. 9–15.

65 Hwang H.J. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs / H.J. Hwang, J.-W. Moon, S. Lee, E.A. Lee // *J. Power Sources* – 2005.- V. 145. - P. 243–248.

66 Wang Z. A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs) / Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen // *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. - V. 437, № 4. – P. 264–268.

67 Palukuru V. K. Electrically tunable microwave devices using BST-LTCC thick films / V. K. Palukuru. Academic dissertation : 17.11.2010 - / Palukuru V. K. – Oulu 2010. - 219 p.

68 Kozyrev A. Nonlinear response and power handling capability of ferroelectric  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  film capacitors and tunable microwave devices / A. Kozyrev, A. Ivanov, T. Samoiloova, et. al // *Journal of Applied Physics* – 2000. - V. 88. - P. 5334-5340.



69 Outzourhit A. Fabrication and characterization of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  tunable thin film capacitors / A. Outzourhit, J.U. Trefny, T. Kito, B. Yarar, A. Naziripour, and A.M. Hermann // *Thin Solid Films* - 1995.- V. 259. – P. 218-223.

70 Zimmermann F.  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  and  $BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$  thick films as tunable microwave dielectrics / F. Zimmermann, M. Voigts, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée // *Journal of the European Ceramic Society* – 2004. V. 24 – P. 1729–1733.

71 Sengupta L.C. Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas / L.C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo, M.E. O’Day, R. Lancto // *Integrated Ferroelectrics* – 1995. - V. 8. – P. 821-826.

72 Ngo E. Electrophoretic deposition of pure and MgO-modified  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  thick films for tunable microwave devices / E. Ngo, P.C. Joshi, M.W. Cole, C.W. Hubbard // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 248-256.

73 Potrepka D.M. Improved Temperature Stability of Microwave Properties in Tunable Devices Using Substituted  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  / D.M. Potrepka, S.C. Tidrow, A. Tauber // *Integrated Ferroelectrics* – 2002. – V. 42. – P. 97-105.

74 Wu L. DC field dependence of dielectric constant and loss factor of  $Al_2O_3$ -doped barium strontium titanate for application in phased array antennas / L. Wu, S. Wu, F.-C. Chang, Y.-T. Shen, Y.-C. Chen // *J. of Materials Science* – 2000. - V. 35, - P. 5945-5954.

75 Ненашева Е.А. Электрически управляемые компоненты на основе керамики BST–Mg для применения в ускорительной технике / Е.А. Ненашева, А.Д. Канарейкин, А.И. Дедык, Ю.В. Павлова. - *Физика твердого тела* - 2009, Т. 51, вып. 8

76 Weiss C. V. Compositionally graded ferroelectric multilayers for frequency agile tunable devices / C. V. Weiss, M. B. Okatan, S. P. Alpay // *J Mater Sci.* – 2009. – V. 44. – P. 5364–5374.

77 Zhang H.F. Synthesis of Fine-Crystalline  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$  Ceramics by Novel Hybrid Processing Route / H.F. Zhang, S.W. Or, H. L. W. Chan // *J. Phys. Chem. Solids* – 2009. - V. 70. - P. 1218–1222.

78 Mingwei Z. MgO Doping Effects on Dielectric Properties of  $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3$  Ceramics / Z. Mingwei, Z. Jiwei, S. Bo, Y. Xi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011.- V. 94, - № 11. – P. 3883–3888.

79 Pengrong Ren, Huiqing Fan, Xin Wang, and Kun Liu // Effects of Magnesium Doping on Phase Transitions and Dielectric Figure of Merit of Barium Strontium Titanate Ceramics // *J. Appl. Ceram. Technol.* - 2012. – V. 9, № 2. – P. 358–365.

80 Chou X. J. Dielectric Tunable Properties of Low Dielectric Constant  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  Microwave Composite Ceramics / X. J. Chou, J. W. Zhai, and X. Yao // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 122908-122914.

81 Kozyrev A. B. Observation of an anomalous correlation between permittivity and tunability of a doped  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramic developed for microwave applications / A. B. Kozyrev, A. D. Kanareykin, E. A. Nenasheva, V. N. Osadchy, D. M. Kosmin // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 012908.

82, Nenasheva E.A. Ceramics materials based on  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  solid solutions for tunable microwave devices / E.A. Nenasheva, A.D. Kanareykin, N.F. Kartenko, et. al // *J. Electroceram.* – 2004. –V. 13, –P. 235–238.

83 Tang X.G. Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics / X.G. Tang, K.-H. Chew, H.L.W. Chan // *Acta Materialia* – 2004. - V. 52. - P. 5177–5183

84 Zhi Y. Piezoelectric and strain properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics / Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, A. S. Bhalla // *Appl Phys Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 1285-1290.

85 Ravez J. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the  $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$  system / J. Ravez, C. Broustera, A. Simon // *J Mater Chem.* – 1999. – V. 9. – P. 1609-1613.

86 Yu Z. Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  single crystals / Z. Yu R. Guo, A.S. Bhalla // *Appl Phys Lett* 2000. – V. 77. – P. 1536-1531.

87 Tang X.G. Structural, dielectric and optical properties of  $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  thin films prepared by chemical solution deposition / X.G. Tang, H.L.W. Chan, A.L. Ding // *Thin Solid Films* – 2004. – V. 460. - P. 227-236.

88 Weber U. Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Based Ferroelectrics for Capacitor Applications / U. Weber, G. Greuel, U.Boettger et. al // *J Am Ceram Soc.* – 2001. – V. 84. - P. 759-765.

89 Tsurumi T. Dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  ceramics under a high electric field / T. Tsurumi, Y. Yamamoto, H. Kakemoto, S. Wada. // *J Mater Res.* – 2002. V. 17. – P. 755-759.

90 Sciau Ph. X-ray diffraction study of  $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$  compositions: influence of electric field / Ph. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez // *Solid State Commun.* – 2000. – V. 113. – P. 77-82.

91 Yamanaka S. Heat capacities and thermal conductivities of perovskite type  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$  / S. Yamanaka, T. Hamaguchi, T. Oyama, T. Matsuda, S.I. Kobayashi, K. Kurosaki // *J. Alloys Compd.* – 2003. - V. 359. - P. 1-4.

92 Hoffmann S. Control of the morphology of CSD-prepared  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films / S. Hoffmann, R. Waser // *J. Euro Ceram Soc.* – 1999. – V. 19. – P. 1339-1344.

93 Hoffmann S. Dielectric properties, leakage behaviour, and resistance degradation of thin films of the solid solution series  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  / S. Hoffmann, R. Waser // *Integr Ferroelectr.* – 1997. – V. 17. – P. 141-152.

94 Hennings D. Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  Ceramics / Hennings D, Schnell A, Simon G. // *J. Am Ceram Soc* 1982. – V. 65. - P. 539-544.

95 Ciomaga C. Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics with relaxor properties / C. Ciomaga, M. Viviani, M. T. Buscaglia et. al. // J. Eur. Cer. Soc. – 2007. - V. 27. – P. 4061–4064.

96 Dong L. Viscoelastic sigmoid anomalies in BaZrO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> near phase transformations due to negative stiffness heterogeneity / L. Dong, D. S. Stone, R. S. Lakes // J. Mater. Res. – 2011. - V. 26, - P. 944-950

97 Liang Rui-hong. Dielectric properties and tunability of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics under high DC electric field / Rui-hong Liang, Xian-lin Dong, Ying Chen, et. al. // Ceramics International - 2007. – V. 33, - P. 957–961.

98 Akbarzadeh A. R. Combined theoretical and experimental study of the low-temperature properties of BaZrO<sub>3</sub> / A. R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, J. M. Kiat // Phys. Rev. – 2005. – V. 72. 205104.

99 Neirman, S. M. The Curie point temperature of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics / S. M. Neirman. // J. Mater. Sci., - 1988. - V. 23, - P. 3973–3980.

100 Simon A. The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions / A. Simon, J. Ravez, M. Maglione // J. Phys. Condens. Matter. - 2004. - V. 16. – P. 963–970.

101 Farhi R. A Raman and dielectric study of ferroelectric ceramics / R. Farhi M. El Marssi, A. Simon, J. Ravez // Eur. Phys. Journal - 1999. – V. 9. – P. 599-604.

102 Aliouane K. Study of new relaxor materials in BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub> system / K. Aliouane, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon, J. Ravez // Solid State Ionics – 2005. – V. 7. - P.1324-1332.

103 Feng Q. Dielectric Properties and Microstructures of Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Multilayer Ceramic Capacitors with Ni Electrodes / Q. Feng, C. J. McConville, D. D. Edwards // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – P. 1455-1460.

104 Simon A. Relaxor properties of Ba<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.067</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics / A. Simon, J. Ravez, M. Maglione // Solid state Sciences – 2005. - V. 7. – P. 925-30.

105 Ciomaga C. E. Relaxor properties of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics / C. E. Ciomaga, R. Calderone, M. T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia,

L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni // *J. Optoelectronics And Advanced Materials* – 2006. - V. 8, № 3. - P. 944-948.

106 Cross L. E. Relaxor ferroelectrics / L. E. Cross // *Ferroelectrics* – 1987. – V. 76. – P. 241-267.

107 Sawangwan N. The effect of Zr content on electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics / N. Sawangwan, J. Barrel, K. Mackenzie, T. Tunkasiri // *Appl. Phys.* – 2008. - V. 90, № 11. – P. 723-727.

108 Bera J. On the formation mechanism of  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  solid solution through solid-oxide reaction / J. Bera, S. K. Rout // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 135–138

109 Cho W.S. Synthesis of ultrafine  $\text{BaTiO}_3$  particles from polymeric precursor: their structure and surface property / W.S. Cho, H. Etsuo // *J. Alloys Compd.* – 1998. - V. 266. – P. 118–122.

110 Cho W.S. Structural evolution and characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized by polymeric precursor / W.S. Cho // *J. Phys. Chem. Solids* – 1998. – V. 59, № 5. – P. 659–666.

111 Duran P. Heating-rate effect on the  $\text{BaTiO}_3$  formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors / P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure // *Solid State Ionics* – 2001. – V. 141–142. – P. 529–539.

112 Kamehara N. Preparation and characterization of  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by sputtering / N. Kamehara, M. Tsukada, J. S. Cross, K. Kurihara // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1997. – V. 105. – P. 801–804.

113 Dixit A. Relaxor behavior in sol–gel-derived  $\text{BaZr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  thin films / A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla // *Appl. Phys. Lett.* - 2003. – V 82. – P. 2679-2681.

114 Hotta Y. Artificial Control of Order Degree State of B-Site Ions in  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  by a Superlattice Technique / Y. Hotta, G. W. J. Hassink, T. Kawai, H. Tabata // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42. – P. 5908–5912.

115 Dixit A. Studies on the relaxor behavior of sol-gel derived  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.70$ ) thin films / A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla // *J. Mater. Sci.* - 2006. – V. 41. – P. 87–96.

116 Francombe M. H. Structural and electric properties of silver niobate and silver tantalate / M. H. Francombe, B. Lewis // *Acta Cryst.* – 1958. – V. 11. – P. 175–178.

117 Kania A. Phase transitions in  $\text{AgTaO}_3$  single crystals A. Kania, A. Ratuszna // *Phase Transit.* – 1981. – V. 2. – P. 7–14.

118 Łukaszewski M. On the phase transitions in silver niobate  $\text{AgNbO}_3$  / M. Łukaszewski, M. Pawełczyk, Kania A. // *Phase Transit.* – 1983. – V. 3. – P. 247–258.

119 Kania A.  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  solid solutions – dielectric properties and phase transition / A. Kania // *Phase Transit.* – 1983. – V. 3. – P. 131–140.

120 Kania A. Raman-Scattering, Central peak and phase-transitions in  $\text{AgNbO}_3$  / A. Kania, K. Roleder, G. E. Kugel, M. D. Fontana // *J. Phys. C-Solid State Phys.* – 1986. - V. 19, № 1. – P. 9–20.

121 Pawełczyk M. Phase transition in  $\text{AgTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  solid solutions / M. Pawełczyk // *Phase Transit.* – 1999. V. 8. – P. 273–292.

122 Kugel G. E. A Raman-study of silver Tantalate ( $\text{AgTaO}_3$ ) and its structural phase-transition sequence / G. E. Kugel, M. D. Fontana, M. Hafid // *J. Phys. C-Solid State Phys.* – 1987. V. 20, № 9. – P. 1217–1230.

123 Hafid M. Study of the phase-transition sequence of mixed silver tantalate niobate ( $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) by inelastic light-scattering / M. Hafid, G. E. Kugel, A. Kania, K. Roleder, M. D. Fontana // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1992 – V. 4, № 9. – P. 2333–2345.

124 Fortin W. Manifestation of Nb dynamics in Raman, microwave, and infrared spectra of the  $\text{AgTaO}_3$ – $\text{AgNbO}_3$  mixed system / W. Fortin, G. E. Kugel, J. Grigas, A. Kania // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79, № 8. – P. 4273–4282.

- 125 Ratuszna A. Temperature evolution of the crystal structure of  $\text{AgNbO}_3$ . / A. Ratuszna, J. Pawluk, A. Kania // *Phase Transit.* – 2003. – V. 76. - № 6. – P. 611–620.
- 126 Reisman A. Heterogeneous equilibria in the systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  and oxide-models / A. Reisman, F. Holtzberg // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. - P. 6503–6507.
- 127 Belyaev I. N. Orthorhombic silver metatantalate and solid-solutions of system  $(\text{Ag},\text{Na})\text{TaO}_3$ ,  $\text{Ag}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ . / I. N. Belyaev, T. G. Lupeiko, V. B. Nalbandyan // *Kristallografiya* – 1978. – V. 23, № 3. – P. 620–621.
- 128 Rocchiccioli-Deltcheff, C. Comparaison des specters d'absorption infrarouge de niobates et tantalates de métaux monovalents / C. Rocchiccioli-Deltcheff // *Spectrochim. Acta* – 1973. – V. 29 – P. 93–106.
- 129 Kania A. Dielectric properties of  $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_x\text{NbO}_3$  (A: K, Na and Li) and  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  solid solutions in the vicinity of diffuse phase transitions / A. Kania // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2001. – V. 34, № 10. – P. 1447–1455.
- 130 Sciau, P. Structural investigation of  $\text{AgNbO}_3$  phases using x-ray and neutron diffraction / P. Sciau, A. Kania, B. Dkhil, E. Suard, A. Ratuszna // *J. Phys. Condensed Matter.* – 2004. – V. 16, № 16. – P. 2795–2810.
- 131 Miga S. Reorientation of the W'Domain Walls in Ferroelastic Silver Niobate / S. Miga // *J. Dec Crystal. J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85, № 3. – P. 1756–1759.
- 132 Kania A. The Ferroelectric phase in  $\text{AgNbO}_3$  / A. Kania, K. Roleder, M. Lukaszewski // *Ferroelectrics* – 1984. – V. 52, № 4. – P. 265–269.
- 133 Grinberg I. Ab initio study of silver niobate. In *Fundamental Physics of Ferroelectrics* / I. Grinberg, M. Rappe, ed. P. K.Davies, D. J. Singh - American Institute of Physics – 2003 – P. 103–138.
- 134 Petzelt J. Infrared and microwave dielectric response of the disordered antiferroelectric  $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  system / J. Petzelt, S. Kamba, E.Buixaderas, et al. // *Ferroelectrics* – 1999. – V. 223, № 1–4. – P. 235–246.

135 Volkov A. A. High-frequency dielectric spectra of  $\text{AgTaO}_3\text{-AgNbO}_3$  mixed ceramics. / A. A. Volkov, B. P. Gorshunov, G. Komandin et.al. // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1995. – V. 7, № 4. – P. 785–793.

136 Li L. X. Temperature-stable super high permittivity dielectric ceramics based on  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$  / L. X. Li, W. X. Wu, Y. M. Wang // *J. Electroceram.* – 2003. – V. 11. – P. 163–166

137 Valant M.  $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ -based ceramics with suppressed temperature dependence of permittivity / M. Valant, D. Suvorov, C. Hoffmann et. al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21, № 15. – P. 2647–2651.

138 Holtzberg F. Sub-solidus equilibria in the system  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  / F. Holtzberg, A. Reisman // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65, № 7. – P. 1192–1196.

139 Mohanty G. P. On the system niobium pentoxide-tantalum pentoxide / G. P. Mohanty, L. J. Fiegel, J. H. Healy // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 1. – P. 208–210.

140 Valant M. New high-permittivity  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  microwave ceramics. Part I. Crystal structures and phasedecomposition relations / M. Valant, D. Suvorov, A. Meden // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, № 1. – P. 81–87.

141 Valant M. New high-permittivity  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  microwave ceramics. Part II. Dielectric characteristics / M. Valant, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, № 1. – P. 88–93.

142 Verwerft M. Electron-microscopic study of the phase-transformations in  $\text{AgNbO}_3$  / M. Verwerft, D. Van Dyck, V. A. M. Brabers, J. Van Landuyt, S. Amelinckx // *Phys. Stat. Sol. A-Appl. Res.* – 1989. – V. 112, № 2. – P. 451–466.

143 Fernandez J. F. Synthesis of barium titanate by the suspension-coprecipitation method in oxalic acid / J. F. Fernandez, P. Duran, C. Moure // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1992. – V. 11, № 17. – P. 1188–1190

144 Gijp S. Peroxo-oxalate Preparation of Doped Barium Titanate / S. Gijp, L. Winnubst, H. Verweij // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82, № 6. – P. 1175–1180.



145 Kumar S. Investigations on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy / S. Kumar, V. S. Raju, T. R. N. Kutty // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V.206, № 1-4. – P. 250–261.

146 Chatterjee S. Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate / S. Chatterjee, B. D. Stojanovic, H. S. Maiti // *Mater. Chem. Phys.* – 2003.– V. 78, № 3. – P. 1175–1180.

147 Malghe Y.S. Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powder from barium titanyl oxalate (BTO) precursor employing microwave heating technique / Y. S. Malghe, A. V. Gurjar, S. R. Dharwadkar // *Bull. Mater. Sci.* – 2004.– V. 27, № 3. – P. 217–220.

148 Zazhigalov V. A. Mechanochemical Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from Barium Titanyl Oxalate / V. A. Zazhigalov, V. V. Sidorchuk, S. V. Khalameida, L. S. Kuznetsova // *Inorg. Mater.* – 2008.– V. 44, № 6. – P. 641–645.

149 Frey M. H. Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels / M. H. Frey, D. A. Payne // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7, № 1. – P. 123–129.

150 Pazik R. Microwave driven hydrothermal synthesis of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles / R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek // *Mater. Res. Bull.* – 2007. – V 42, №11. – P. 88–94.

151 Nayak M. Electrical and dielectric properties of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films prepared by a hydroxide-alkoxide precursor-based sol-gel Method / M. Nayak, S.Y. Lee, T.Y. Tseng // *Mater. Chem. & Phys.* – 2002. – V. 77. - P. 34-42.

152 Telli M. B. Chemical solution deposition of silver tantalate niobate, Ag(Ta<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films : PhD dissertation / Telli M. B. – Pennsylvania, 2005. – 192 p.

153 Xiao M. Ag<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>(Nb<sub>1-y</sub>Ta<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> dielectric ceramic prepared through citrate precursor method. / M. Xiao, X. W. Wu, K. X. Song // *Key Eng. Mater.* – 2005. – V. 280-283. - P. 15–17.

154 Zimmerman F. Electrical properties of silver-tantalate-niobate thick films. / F. Zimmerman, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée. // *Integr. Ferroelectr.* – 2002. V. 50. – P. 181–188.

155 Кольтгоф И. М. Количественный анализ / И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел. – М. – Л.: Госхим, 1941. – 824 с.

156 Надежда А.А. Анализ титанатов и цирконатов щелочноземельных элементов / Надежда А.А., Иванова К.П. // Сб. Методы получения и анализа сегнето- и пьезокерамических материалов и сырья для них. Харьков. – 1976. – С. 218–226.

157 Книпович Ю. Н. Анализ минерального сырья / Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. – Л.: Гос. Ун-т, 1956. – 10055 с. – (Хим. лит-ры).

158 An Electrode-free Method of Characterizing the Microwave Dielectric Properties of High-permittivity Thin Films / [V. Bovtun, V. Pashkov, M. Kempa et al]. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109, №2. – P. 1–6.

159 Microwave dielectric properties and low sintering temperature of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--Mg}_2\text{TiO}_4$  composites synthesized in situ by the hydrothermal method / J.Zhang, B. Shen, J. Zhain, X. Yao. // *Ceramics International.* – 2013. V. 39. – P. 5943–5948.

160 Третьяков Ю. Д. в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М: Наука, 2006. – 399 с.

161 Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. / А. А. Равдель, А. М. Пономарева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

162 Драго Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – М: Мир, 1981. – 422 с.

163 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М: Мир, 1991. – 536 с.

164 Черняев Л. А. Химия комплексных соединений / Л. А. Черняев. – Л.: Наука, 1979. – 488 с.

165 Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М: Высш. шк, 1990. – 432 с.

166 Скопенко В. В. Координационная химия / В. В. Скопенко, В. В. Григорьева. – Київ: Вища школа, 1984. – 232 с

167 Lee A. S. Y. Electrical and dielectric behavior of MgO doped  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate / A. S.Y. Lee, T.Y. Tseng // Appl. Phys. Lett., –2002, –V. 80, –№, 10, –P 1797–1799.

168 Пат. 78081, МПК H01B 3/12 H01B 3/00. Композиційний надвисокочастотний діелектричний матеріал на основі титанатів магнію та кальцію, Білоус А.Г., Овчар О.В., Дурилін Д.О., Мацек-Кржманч М, Валант М., Суворов Д. Заявл. 17.02.2005; Опубл.15.02.2007р.; Бюл. № 2. –4с.

169 Sytle M. A.  $\text{BaCO}_3$ : high-temperature crystal structures and the  $\text{Pmcn} \rightarrow \text{R3m}$  phase transition at  $811^\circ\text{C}$  / M. A. Sytle, H. Ishmael. // Physics and Chemistry of Minerals. – 2007. – V, 34 №8. – P. 573–580..

170 Liang R.H. Dielectric properties and tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics under high DC electric field / R. H. Liang, X. L. Dong, Y. Chen // Ceramics International - 2007. – V. 33. – P. 957–961

171 Реми Г. Курс неорганической химии. / Г. Реми. - М.: Мир, 1966. - 836 с.

172 Ytoh T, Rudokas R, New method for computing the resonant frequency of dielectric resonator, - IEEE Trans, 1977, Vol-MTT-25, 1, p. 52-54.

173 Fiedziuszko S. The influence frequencies of the dielectric resonant frequencies of the dielectric resonator / S. Fiedziuszko, O. Yelenski IEEE Trans. / Mic. Theory Tech MTT – 1971 – V. 19 - 778 p.

174 Valant M. Review of  $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$  as a functional material / M. Valant, A. K. Axelsson, N. Alford // J. Europ. Cer. Soc. – 2007. – V. 27. – P. 2549–2560.