

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

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:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ТА  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

*Науковий керівник:* доктор хімічних наук, професор,  
академік НАН України  
**Білоус Анатолій Григорович**,  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
завідувач відділу хімії твердого тіла

*Офіційні опоненти:* доктор хімічних наук, професор,  
**Неділько Сергій Андрійович**,  
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка МОН  
України, професор кафедри неорганічної хімії  
  
доктор хімічних наук, професор,  
**Андрійко Олександр Опанасович**,  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут” МОН України, завідувач  
кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «20» жовтня 2016 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «14» вересня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Г. Г. Яремчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 відноситься до матеріалів у вигляді об'ємної кераміки, і відносно мало уваги приділено плівковим матеріалам. Однак, при розробці електрокерованих компонентів систем зв'язку спостерігається тенденція переходу від об'ємних керамічних матеріалів до тонких плівок. Використання нелінійних діелектриків в плівковому вигляді 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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  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  $\text{Ag}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ ” (2013-2014 рр., № державної реєстрації 0113U005308); договір № М/572 “Мікрохвильові нелінійні матеріали, композити та пристрої – 984091” (2012-2013 рр., № 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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з додаванням  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  при отриманні їх методом твердофазного синтезу;
2. Дослідити умови утворення твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з додаванням  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  при синтезі золь-гель методами;
3. Одержати плівкові матеріали на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з додаванням  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з домішками  $\text{MgO}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

*Предмет досліджень.* Хімічні перетворення, що мають місце при синтезі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  з домішками  $\text{MgO}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  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 координативних 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  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  введені магнієвмісні домішки  $MgO$ ,  $Mg_2TiO_4$  взаємодіють з основною фазою з утворенням додаткових кристалічних фаз  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$  та  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ . Вперше досліджено фазові перетворення, що відбуваються при синтезі твердих розчинів  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Запропоновано схеми реакцій, що відбуваються при синтезі зазначених твердих розчинів. Вперше показано можливість отримання керамічних матеріалів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  твердофазним методом без використання кисневої атмосфери за рахунок введення легкоплавких домішок  $Zn_2TiO_4$ ,  $ZnB_2O_4$ .

Розроблено золь-гель методики отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Встановлено, що використання золь-гель методів синтезу дозволяє отримувати тверді розчини  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  з високим рівнем хімічної однорідності при температурах 600-650 °C 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  $\tan \delta$ .

**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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Показано, що сегнетоелектрики зі структурою типу перовськіту на основі твердих розчинів титанатів барію-стронцію з магнієвмісними домішками, титанатів-цирконатів барію та ніобатів-танталатів аргентуму представляють значний науковий та практичний інтерес. Це пов'язано з можливістю розробки на їх основі перспективних нелінійних діелектричних матеріалів, які б поєднували в собі високий рівень нелінійних властивостей з низьким рівнем діелектричних втрат в широкому частотному і температурному діапазонах. Показано, що властивості нелінійних матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  можуть бути значно покращені при введенні в їх склад магнієвмісних домішок, зокрема  $MgO$  або  $Mg_2TiO_4$ . Однак в літературі відсутні відомості про вплив магнієвмісних домішок на фазовий склад та електрофізичні властивості даних матеріалів. В літературі недостатньо інформації про матеріали на основі твердих розчинів  $BaTa_{1-x}Zr_xO_3$  з високим вмістом цирконію ( $x > 0.2$ ). Показано, що для отримання нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  необхідно вирішити ряд проблем: запобігти термічному розкладу таких матеріалів при спіканні та досягти рівномірного розподілу іонів

танталу і ніобію по підгратці В в структурі типу перовськіту. Також важливою задачею є отримання плівкових матеріалів на основі зазначених твердих розчинів та композитів і дослідження їх електрофізичних характеристик в широкому температурному та частотному діапазонах.

У **другому розділі** вказано вихідні реагенти, що використовувались при синтезі досліджуваних матеріалів. Наведено методики синтезу твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTa_{1-x}Zr_xO_3$  і  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ , одержання на їх основі об'ємних та плівкових матеріалів твердофазним і золь-гель методами. Описано експериментальні методи досліджень керамічних та плівкових матеріалів на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з магнієвмісними домішками,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  і  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ : хімічний, рентгенівський дифракційний аналіз, електронна мікроскопія (SEM, TEM), методи дослідження електрофізичних характеристик.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTa_{1-x}Zr_xO_3$  і  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ .

*Отримання твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з магнієвмісними домішками твердофазним методом.* Досліджено фазовий склад композитних керамічних матеріалів на основі твердого розчину  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з введенням магнієвмісних домішок  $MgO$  та  $Mg_2TiO_4$ . Введені магнієвмісні домішки взаємодіють з основною фазою з утворенням додаткових кристалічних фаз:  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$  і  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  (рис.1). При введенні магнієвмісних домішок спостерігалось зниження температури спікання та збільшення щільності об'ємних керамічних матеріалів.

Розрахунок параметрів кристалічної ґратки показав, що введення магнієвмісних домішок приводить до зменшення параметра  $a$  елементарної ґратки (табл.1). Зменшення параметра елементарної ґратки  $a$  пов'язане з утворенням барійвмісних додаткових фаз  $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$  та  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ , що спричинило вихід частини іонів барію з основної фази  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  і, як наслідок, зростання відсоткового вмісту іонів стронцію в твердому розчині  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .

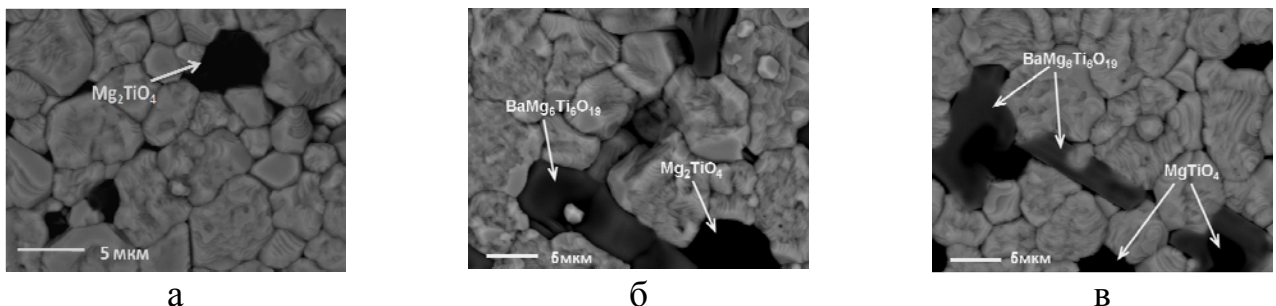


Рисунок 1 - SEM-зображення шліфів кераміки номінального складу,  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  з додаванням 1 мас %  $MgO$  (а), 5 мас %  $MgO$  (б) та 20% мас.  $Mg_2TiO_4$  (в)

*Отримання наночастинок  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  + 1 мас %  $MgO$  золь-гель методом.* Тверді розчини  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  були синтезовані модифікованим цитратним методом (метод Печіні). Формування гелів супроводжується утворенням полімерних комплексів іонів титану з компонентами полімерного розчину. Іони барію і стронцію участі в комплексоутворенні не беруть. Утворення твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  при

використанні золь-гель методу синтезу відбувається при температурі 600 °С і проходить в одну стадію. Встановлено, що отримані золь-гель методом частки, леговані 1 мас % MgO є однофазними, що може бути пояснено низьким вмістом магнієвмісної домішки, рівномірним її розподілом по всьому об'єму твердого розчину. Згідно з даними мікроструктурних досліджень отримані частки характеризувалися розміром 50-100 нм.

Отримані золь-гель розчини були використані для нанесення тонких плівок складу  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  + 1 мас % MgO ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) на підкладки з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом spin coating. Результати РФА показали, що утворення кристалічної фази твердих розчинів у плівковому вигляді відбувається при температурі 600 °С в одну стадію (рис.2).

Дослідження впливу режимів термообробки на мікроструктуру тонких плівок показали, що застосування термоудару (нагріву за швидкістю понад 500 °С/хв.) дозволяє значно зменшити кількість тріщин та відшарувань плівок від підкладки (рис.3, а, б).

Товщина тонких плівок на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  + 1 мас. % MgO ( $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ ) незалежно від концентрації стронцію, нанесених в три шари і спечених в діапазоні температур 600-1000 °С становила  $\sim 450 \pm 30$  нм (рис.3, в).

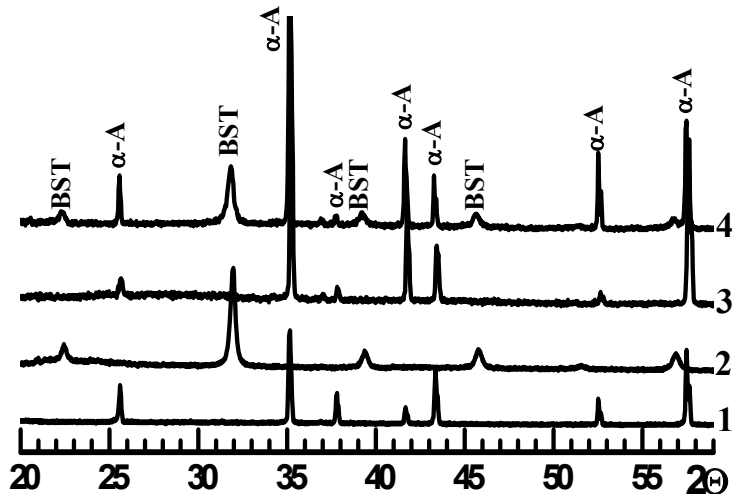


Рисунок 2 - Рентгенівські дифрактограми підкладки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1), наночасток номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  + 1 мас% MgO, спечених при 900 °С (2), та тонких плівок, спечених при 500 (3) та 600 (4). BST –  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\alpha\text{-A}$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

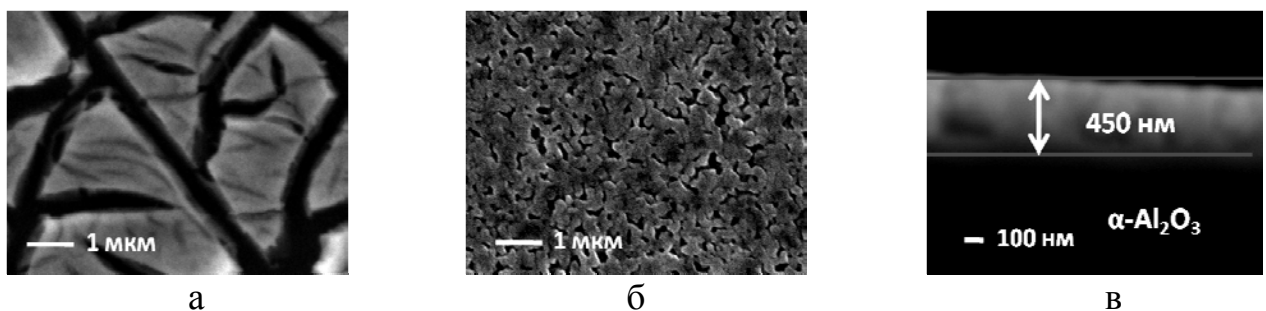


Рисунок 3 - SEM–зображення поверхні тонких плівок номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  + 1 мас. % MgO, отриманих при повільній термообробці (а) та із застосуванням термоудару (б), а також перерізу тонкої плівки того ж складу, отриманої із застосуванням термоудару (в).

Однофазні наночастки номінального складу  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  + 1 мас % MgO, одержані золь-гель методом були використані для нанесення товстих плівок



методом tape-casting. Результати РФА показали однофазний склад отриманих товстих плівок. Мікроскопічні дослідження показали, що підвищення температури спікання від 800 до 1200 °С приводить до зростання розмірів зерен товстих плівок від 30 до 350 нм, зменшення товщини від 30 до 20 мкм та зниження пористості

*Електрофізичні властивості об'ємних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та магнієвмісних композитів.* Ведення магнієвмісних домішок у всіх випадках приводило до зсуву температури Кюрі ( $T_C$ ) в сторону низьких температур (рис.4, табл.1), що може бути пов'язано зі зростанням частки іонів стронцію в твердому розчині  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  внаслідок утворення додаткових фаз  $BaMg_6Ti_6O_{19}$   $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ . Встановлено, що при кімнатній температурі значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та діелектричних втрат ( $tg \delta$ ) знижується при збільшенні вмісту магнієвмісної домішки (табл.1).

Вимірювання нелінійних діелектричних властивостей одержаних об'ємних керамічних матеріалів при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні показали, що матеріали на основі індивідуального  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  характеризується низькою міцністю до електричного пробою, що пов'язано з відносно високою пористістю. В той же час керамічні матеріали на основі  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ , леговані магнієвмісними домішками  $MgO$  та  $Mg_2TiO_4$  демонстрували високі значення коефіцієнта нелінійності в поєднанні з відносно низькими діелектричними втратами (табл.1).

Таблиця 1 – Кристалографічні параметри та електрофізичні властивості кераміки на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST)  $x = 0.4$  та магнієвмісних композитів при кімнатній температурі на частоті 1 МГц

Номинальний склад	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$a$ , Å	$T_C$ , °С	$\epsilon$	$tg \delta \cdot 10^{-4}$	$\Delta\eta_R$ % ( $E$ , кВ/см)
BST	4.93	3.965	0	3000	95	-
BST + 1 мас. % MgO	4.97	3.965	-30	1820	7	61 (70)
BST + 5 мас. % MgO	5.17	3.962	-40	1350	12	53 (60)
BST+ 20 мас. % $Mg_2TiO_4$	4.80	3.958	-70	1100	11	58 (60)

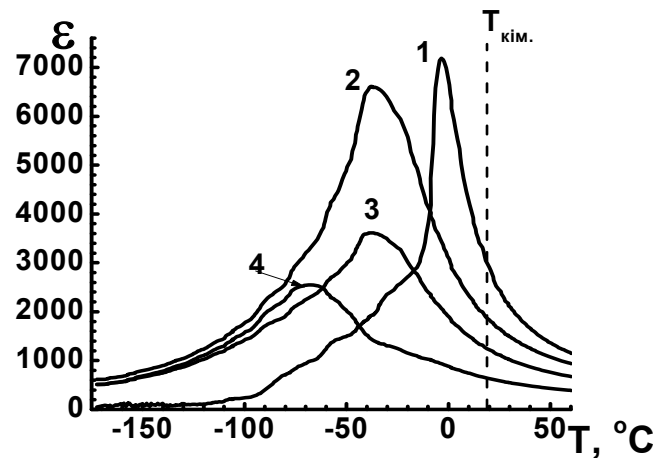


Рисунок 4 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) кераміки номінального складу BST ( $x=0.4$ ) (1), BST - 1% мас. MgO (2), BST - 5% мас. MgO (3), і BST - 20% мас.  $Mg_2TiO_4$  (4).

Показано, що змінюючи частку стронцію в плівках на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3+1 \text{ мас \% MgO}$  від  $x=0.6$  до  $x=0.2$  можна контролювати положення переходу з сегнетоелектричної фази в параелектричну в діапазоні температур від  $-180$  до  $+20$  °C (рис.3). При кімнатній температурі тонкі плівки на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3+1 \text{ мас \% MgO}$  при  $x = 0.2, 0.3$  демонстрували в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) значення діелектричної проникності 500-520 і рівень діелектричних втрат  $\text{tg } \delta \sim 5 \cdot 10^{-2}$  (рис.5).

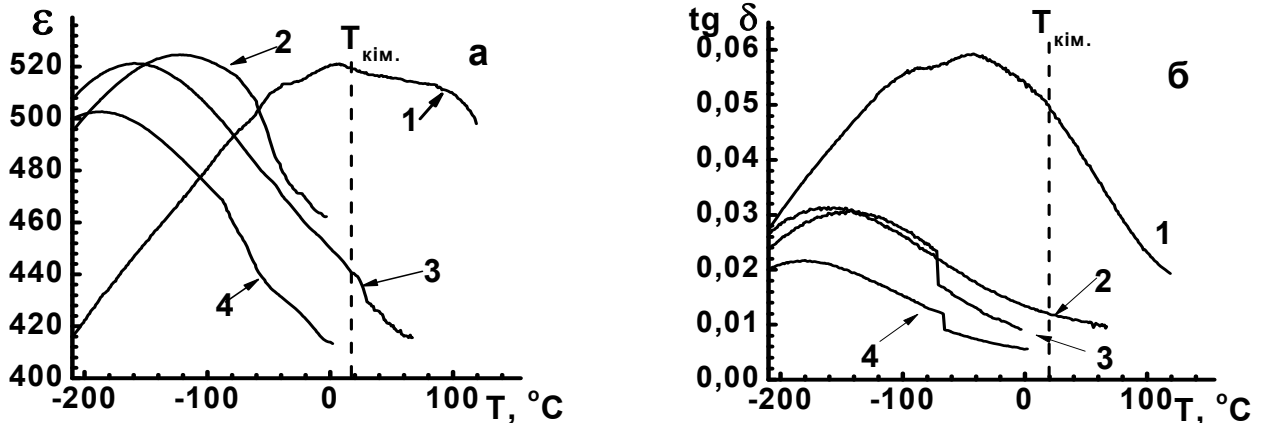


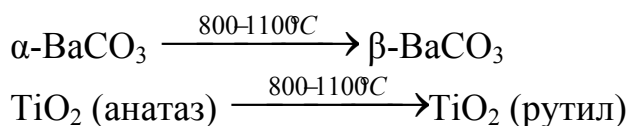
Рисунок 5 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) тонких плівок на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3+1 \text{ мас \% MgO}$ , де  $x = 0.3$  (1), 0.4 (2), 0.5 (3), і 0.6 (4), на частоті 14.3 ГГц.

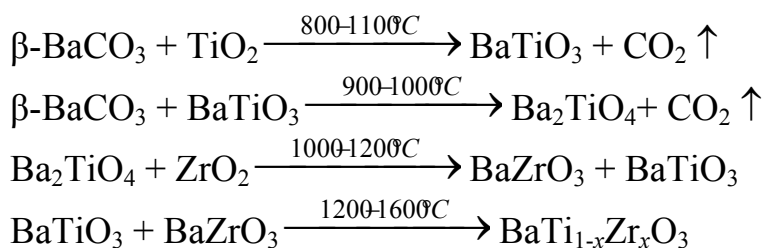
Коефіцієнт нелінійності при кімнатній температурі в надвисокочастотному діапазоні (10 ГГц) для усіх досліджених тонких плівок становив 3-5 % при напруженості прикладеного поля 30 кВ/см.

Показано, що товсті плівки на основі композиту  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3+1 \text{ мас \% MgO}$  демонстрували в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) нижчі значення діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 20-30$ ), порівняно з тонкими плівками, що пов'язано з відносно високою пористістю товстих плівок (пористість плівок сягає 35-45 %). Рівень діелектричних втрат в товстих плівках зберігається в межах  $1-2 \cdot 10^{-2}$ .

В четвертому розділі наведено результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .

Показано, що утворення твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  методом твердофазного синтезу є багатостадійним процесом. Згідно з даними РФА та термічного аналізу цей процес включає в себе фазові переходи вихідних оксиду титану з анатазу в рутил, карбонату барію з  $\alpha$ -модифікації в  $\beta$ -модифікацію та утворення проміжних фаз  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ . Утворення твердого розчину  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  спостерігається при температурах вище 1300 °C. Процес утворення твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.4$ ) з суміші  $\text{BaCO}_3-0.6\text{TiO}_2-0.4\text{ZrO}_2$  можна представити у вигляді схеми реакцій:





Показано, що підвищення вмісту цирконію в твердому розчині  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  приводить до підвищення температури спікання кераміки. При цьому спостерігається зростання густини кераміки та параметра елементарної ґратки  $a$  (табл.3).

*Синтез твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  золь-гель методом.* Показано, що використання золь-гель методу (модифікований цитатний метод Печіні) синтезу дозволяє отримувати однофазні наночастки твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  з високим рівнем хімічної однорідності при температурах 600-650 °С в одну стадію. Однофазні наночастки BZT ( $x = 0.4$ ), отримані золь-гель методом були використані для одержання керамічних матеріалів. Встановлено, що використання золь-гель методу синтезу дозволяє знизити температуру спікання кераміки на 200-300 °С в порівнянні з методом твердофазного синтезу.

*Отримання тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .* Тонкі плівки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) було нанесено на підкладки з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом spin coating. Результати РФА показали, що утворення кристалічної фази твердих розчинів відбувається при температурі 600 °С в одну стадію. Дослідження впливу умов термообробки показали, що як і у випадку з тонкими плівками на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3 + 1 \text{ мас } \% \text{ MgO}$  застосування термоудару дозволяє значно зменшити кількість тріщин, запобігти відшаруванню плівок від підкладки (рис.6). Одержані плівки мають товщину 320-350 нм (рис.6, в).

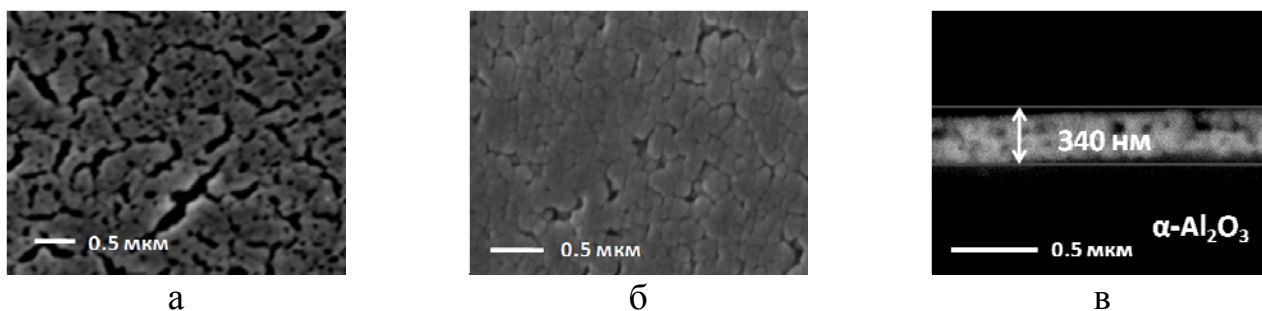


Рисунок 6 – SEM–зображення поверхні тонких плівок номінального складу  $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ , отриманих при повільній термообробці (а) та із застосуванням термоудару (б), а також перерізу тонкої плівки того ж складу, отриманої із застосуванням термоудару (в).

Наночастки складу  $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ , синтезовані золь-гель методом були використані для нанесення товстих плівок методом tape-casting. Одержані товсті плівки були однофазними. Показано, що підвищення температури спікання приводить до зростання розмірів зерен товстих плівок, зменшення товщини та зниження пористості.

*Електрофізичні властивості керамічних матеріалів на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .* Дослідження електрофізичних властивостей кераміки на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) в радіочастотному діапазоні (1 МГц) показали, що збільшення вмісту цирконію приводить до зсуву максимуму діелектричної проникності в сторону низьких температур (табл.2). Як наслідок, при кімнатній температурі зі збільшенням вмісту цирконію в твердому розчині спостерігається зниження діелектричної проникності та рівня діелектричних втрат (табл.2).

Електрофізичні дослідження в діапазоні частот 100 Гц - 1 МГц вказують на релаксаційну поведінку властивостей (зсув максимуму діелектричної проникності в сторону високих температур зі зростанням частоти вимірювань) матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (рис.7)

Результати вимірювань нелінійних характеристик керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні (1 МГц) показали, що при збільшенні вмісту цирконію відбувається зниження коефіцієнта нелінійності (табл.2).

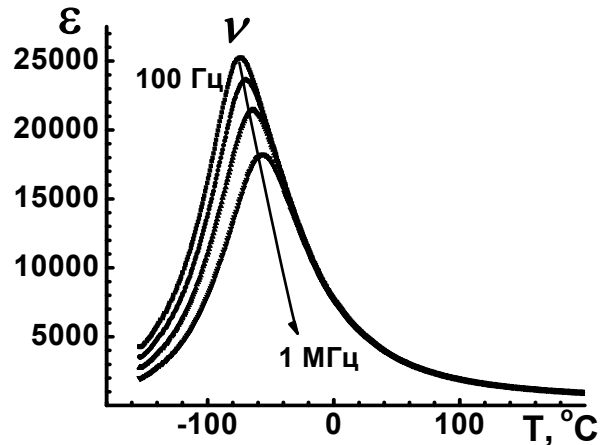


Рисунок 7 - Температурні залежності діелектричної проникності кераміки  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.3$ ), виміряні в діапазоні частот 100 кГц – 1 МГц.

Таблиця 2. - Кристалографічні параметри та електрофізичні властивості кераміки на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  при кімнатній температурі на частоті 1 МГц

$x$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$a$ , Å	$T_C$ , °С	$\epsilon$	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	$\Delta\eta_R$ % (50 кВ/см)
0.2	5.68	4.053	0	6700	130	57.1
0.3	5.72	4.069	-40	3000	16	51.5
0.4	5.94	4.086	-110	960	5	50.0
0.5	6.00	4.100	-120	600	<1	33.0

Виявлено значний вплив методу синтезу на рівень електрофізичних характеристик керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ . Так, керамічні матеріали  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.4$ ), отримані методом твердофазного синтезу характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі демонструють значення діелектричної проникності:  $\epsilon \sim 960$ . В той же час, кераміка, отримана золь-гель методом демонструє суттєво вищі значення діелектричної проникності:  $\epsilon \sim 1100$ .

Порівняння нелінійних характеристик в радіочастотному діапазоні показали, що керамічні матеріали, отримані твердофазним методом характеризуються

коефіцієнтом нелінійності  $\eta_R \sim 22\%$  при напруженості прикладеного поля 35 кВ/см. В той же час керамічні матеріали, отримані золь-гель методом демонстрували значення коефіцієнта нелінійності 30-35% при напруженості прикладеного поля 35 кВ/см. Більш високий рівень електрофізичних характеристик матеріалів, отриманих золь-гель методом може бути пояснено більш високим рівнем хімічної однорідності таких матеріалів.

*Електрофізичні властивості тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ .* Згідно з даними досліджень електрофізичних характеристик в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) в тонких плівках на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.5$ ) спостерігаються розмиті максимуми діелектричної проникності в діапазоні температур 80-100 °С (рис.8, а). Показано, що величина значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) отриманих плівок досягає 200-500, тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ) –  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  (рис.8, б).

Дослідження нелінійних характеристик тонких плівок показали, що отримані плівки демонструють в надвисокочастотному діапазоні при кімнатній температурі значення коефіцієнта нелінійності 3-5 % при напруженості прикладеного поля 30 кВ/см.

Дослідження електрофізичних характеристик товстих плівок в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) вказують на відносно низькі значення діелектричної проникності ( $\epsilon \sim 25$ -30) порівняно з тонкими плівками та керамічними матеріалами, що пов'язано з відносно високою пористістю товстих плівок (пористість плівок сягає 40-45 %). Варто зазначити, що рівень діелектричних втрат в таких матеріалах зберігається на відносно низькому рівні ( $\text{tg } \delta \sim 7 \cdot 10^{-2}$ )

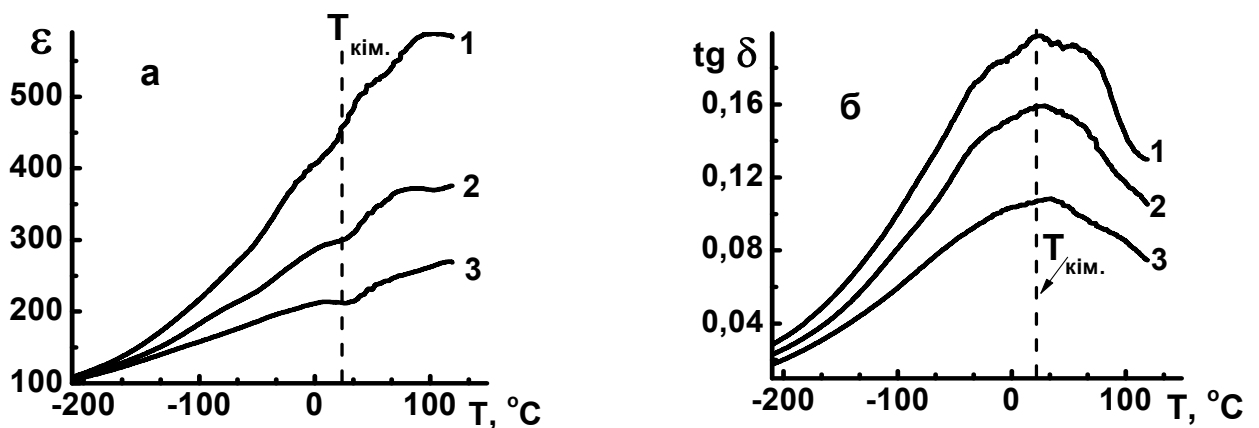
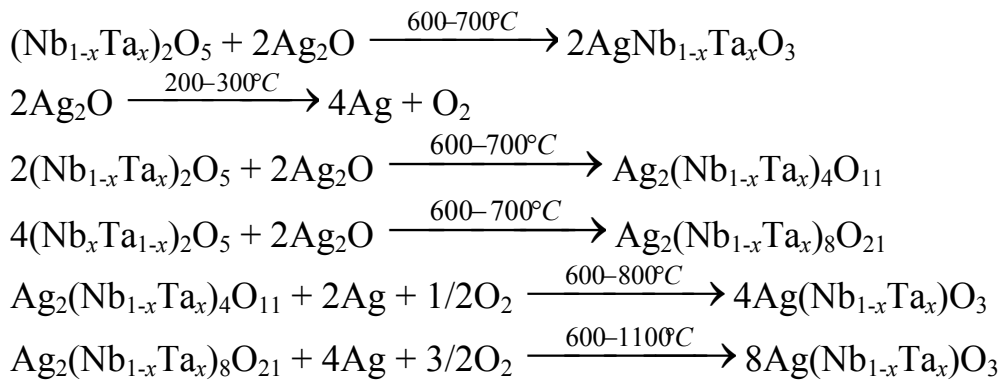


Рисунок 8 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) тонких плівок на основі  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$   $x = 0.3$  (1),  $x = 0.4$  (2),  $x = 0.5$  (3).

В п'ятому розділі наведено результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .

Встановлено, що утворення твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  при синтезі їх твердофазним методом є багатостадійним процесом, який включає в себе утворення проміжних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  та металічного срібла, яке виділяється в результаті розкладання вихідного оксиду аргентуму в діапазоні

температур 200-300 °С. В діапазоні температур 700-1000 °С виділене металічне срібло окиснюється киснем повітря і вступає у взаємодію з вихідним змішаним оксидом ніобію і танталу з утворенням твердого розчину  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Утворення твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  з суміші  $\text{Ag}_2\text{O}-(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_5$  можна представити у вигляді послідовності хімічних перетворень:



Показано, що при спіканні кераміки при температурах вище 1200 С в атмосфері повітря тверді розчини  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  розкладаються з утворенням додаткових 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 металічного срібла. Це в свою чергу унеможливорює отримання щільних керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  в атмосфері повітря.

Для зниження температури спікання в склад твердих розчинів вводили легкоплавкі домішки  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  та  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ . Ведення легкоплавких домішок привело до зниження температури спікання на 100-200 °С та вперше дозволило отримати щільну кераміку на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ), яка б не містила продуктів розкладу та металічного срібла без використання кисневої атмосфери. Густина одержаних керамічних матеріалів становила 6.9-7.0 г/см<sup>3</sup>, або 88-90 % від теоретичної.

*Одержання твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  золь-гель методом.* Розроблено золь-гель метод синтезу твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , який дозволяє отримувати стабільні до гідролізу та розкладання срібла протягом 1-2 діб золь-гель системи. За розробленою золь-гель методикою було отримано наночастки  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.5$ ) стехіометричного складу та з введенням 5 мольних % надлишку іонів аргентуму. Показано, що використання золь-гель методу дозволяє отримувати однофазні наночастки  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  при відносно низьких температурах (600-650 °С) та забезпечує високий рівень їх хімічної однорідності. Використання наночасток, синтезованих за розробленою золь-гель методикою дозволило отримати однофазну щільну кераміку на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  в атмосфері повітря.

*Отримання тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .* Одержані золь-гель розчини було використано для нанесення тонких плівок на підкладки з полікристалічного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом spin coating. Показано, що формування кристалічної фази  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  в плівковому вигляді супроводжується утворенням додаткових фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$  (рис.9), що пов'язано з випаровуванням срібла під час спікання.

Встановлено, що, як і у випадку з тонкими плівками на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  та  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  використання термоудару дозволяє значно підвищити щільність плівкових матеріалів: зменшити кількість тріщин та відшарувань від підкладки (рис.10). Товщина отриманих плівок становила, залежно від кількості нанесених шарів розчину від 130 до 450 нм.

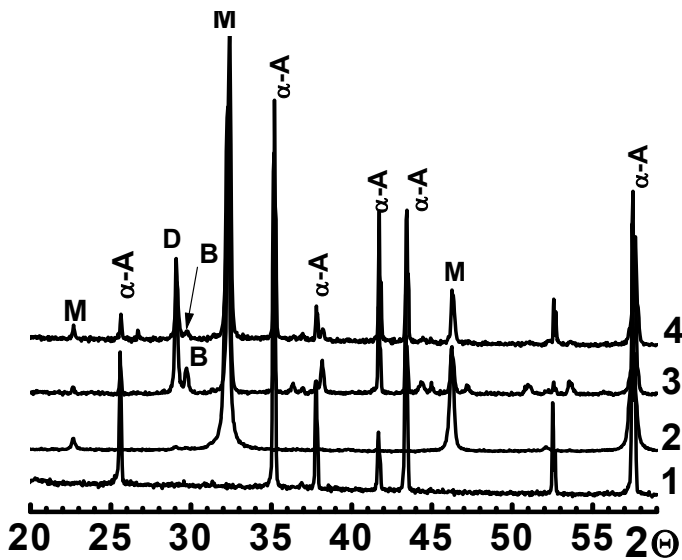
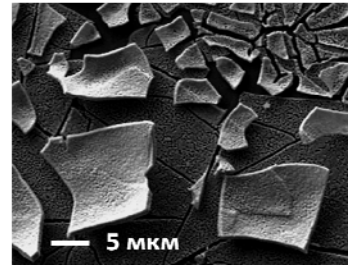
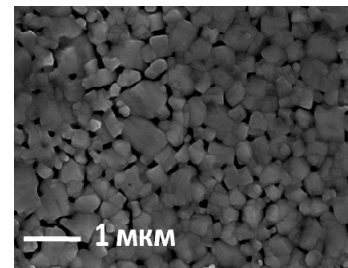


Рисунок 9 - Рентгенівські дифрактограми підкладки (1) наночасток ANT отриманих при 650 °C (2), плівок спечених при 650 °C (3) та 750 °C (4).  $\alpha$ -A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , M – ANT, B –  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$ , D –  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$



а



б

Рисунок 10 - SEM-зображення поверхні тонких плівок номінального складу  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , отриманих при повільній термообробці (а) та із застосуванням термоудару (б)

Однофазні наночастки  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , синтезовані золь-гель методом були використані для нанесення товстих плівок. Показано, товсті плівки, спечені в діапазоні температур 800 – 1000 °C містять додаткові фази  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$  та  $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$ . При підвищенні температури спікання до 1100 °C в товстих плівках виявлено присутність додаткових 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  $(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_5$ .

Дослідження електрофізичних характеристик керамічних матеріалів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , отриманих твердофазним методом та спечених з додаванням легкоплавких домішок показали, що одержані керамічні матеріали характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі значеннями діелектричної проникності  $\epsilon \sim 400-500$ , та відносно низькими діелектричними втратами  $\text{tg } \delta \sim 1 \cdot 10^{-3}$  (табл.3). Керамічні матеріали на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , леговані 1 мас %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі коефіцієнтом нелінійності 9-12 % (табл.4). Встановлено, що в надвисокочастотному діапазоні (4 ГГц) при кімнатній температурі керамічні матеріали  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , леговані 1 мас %  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  характеризуються значеннями діелектричної проникності  $\epsilon \sim 380-410$  та відносно низькими діелектричними втратами:  $\text{tg } \delta \sim 2-3 \cdot 10^{-3}$  (табл.3).

Керамічні матеріали, отримані спіканням наночастинок як стехіометричного складу, так і з надлишком аргентуму, синтезованих золь-гель методом демонстрували при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні значення діелектричної проникності  $\epsilon \sim 320-370$  та відносно низькі діелектричні втрати  $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$ . При переході до надвисокочастотного діапазону (4 ГГц), одержані золь-гель методом керамічні матеріали характеризувалися діелектричною проникністю 400-500 та відносно низьким рівнем діелектричних втрат в межах  $\text{tg } \delta \sim 2-3 \cdot 10^{-3}$  і наближаються за рівнем характеристик до матеріалів на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , спечених в атмосфері з високими парціальними тисками кисню.

Таблиця 3 – Електрофізичні характеристики твердих розчинів АНТ при кімнатній температурі, отриманих твердофазним методом

Склад	$\epsilon_{1\text{МГц}}$	$\text{tg } \delta_{1\text{МГц}}$	$\Delta\eta_R, \%$	$\epsilon_{4\text{ГГц}}$	$\text{tg } \delta_{4\text{ГГц}}$
$\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ +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	$2 \cdot 10^{-3}$

Електрофізичні властивості тонких та товстих плівок на основі твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ . Дослідження електрофізичних властивостей в надвисокочастотному (14.3 ГГц) діапазоні показали, що тонкі плівки  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.5$ ) демонструють розмитий максимум діелектричної проникності в діапазоні температур  $-110 \div -30$  °С, (рис.11).

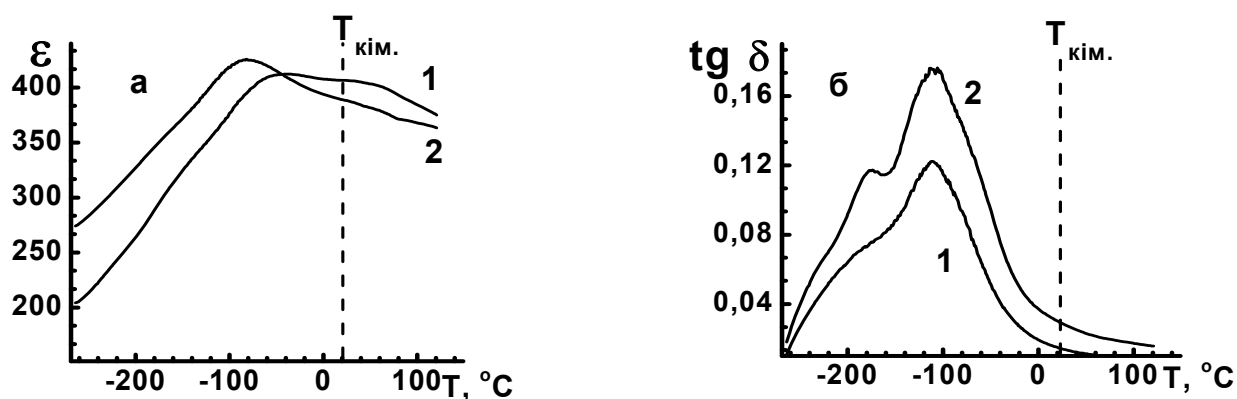


Рисунок 11 - Температурні залежності діелектричної проникності (а) та тангенса кута діелектричних втрат (б) тонких плівок на основі  $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  стехіометричного складу, спечених при 750 (1) і 950 °С. (частота - 14.3 ГГц)



При кімнатній температурі тонкі плівки демонструють значення діелектричної проникності 350-380. Діелектричні втрати при цьому знаходяться в межах  $1-3 \cdot 10^{-2}$  (рис.11, б).

Дослідження електрофізичних властивостей товстих плівок на основі твердого розчину ANT ( $x=0.5$ ) стехіометричного складу, спеченої при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в надвисокочастотному діапазоні (14.3 ГГц) вказують на значення діелектричної проникності  $\varepsilon \sim 30-40$ , що на порядок величини нижче, ніж у кераміки та тонких плівок. В той же час значення тангенса кута діелектричних втрат залишається при кімнатній температурі на відносно низькому рівні  $\text{tg } \delta \sim 1 \cdot 10^{-2}$

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукову та практичну задачу щодо оптимізації методів синтезу твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , а також одержанням на їх основі керамічних та плівкових нелінійних діелектричних матеріалів.

1. Встановлено, що отримання твердофазним методом магнієвмісних композитів на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  магнієвмісними домішками  $\text{MgO}$  і  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  супроводжується їх взаємодією з утворенням додаткових кристалічних фаз  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$  та  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  і зменшенням частки барію в основній фазі. Показано, що формування фази  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  включає в себе утворення проміжних фаз  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  та  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  і вимагає високих температур (понад  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Виявлено, що утворення  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  проходить з участю проміжних кристалічних фаз  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$  та фази металічного срібла. Показана можливість зниження температури спікання  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  на  $100-200\text{ }^\circ\text{C}$  за рахунок введення легкоплавких домішок  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  або  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ .

2. Встановлено, що золь-гель методи синтезу дозволяють отримати однофазні наночастки твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  при температурах  $600-650\text{ }^\circ\text{C}$  в одну стадію

3. Отримано тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  та  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  з використанням методів spin coating і tape casting. Показано, що тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  є однофазними, в той час як плівки на основі  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ , спечені в повітряній атмосфері, містять додаткові фази  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_4\text{O}_{11}$ , та  $\text{Ag}_2(\text{Nb,Ta})_8\text{O}_{21}$ . Виявлено, що застосування термоудару дозволяє значно підвищити щільність всіх досліджуваних плівок.

4. Показано, що введення магнієвих домішок  $\text{MgO}$  або  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  в керамічні матеріали на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  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  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ , 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 ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дурилін Д.О. Синтез наночасток і плівок  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  золь-гель методом / Д.О. Дурилін, **О.М. Суслов**, С.О. Солопан О.В. Овчар, А.Г. Білоус // Укр. Хим. Журн. – 2013. – №1. – С. 7–12. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

2. **Суслов О.М.** Синтез та нелінійні властивості твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  / **О.М. Суслов**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А. Г. Білоус. // Укр. Хим. Журн. – 2013. – №5. – С. 3–8. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

3. **О.М. Суслов** Нанорозмірні нелінійні матеріали на основі  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  / **О.М. Суслов**, Д.О. Дурилін, О.О. Овчар, А.Г. Білоус // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2014. – №2. – С. 323–331. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті)

4. **Суслов А. Н.** Синтез, диэлектрические и нелинейные свойства керамики  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  / **А.Н. Суслов**, Д.А. Дурилин, О.В. Овчар, А.Г. Белоус, Бостиан Янчар, Матьяж Шпрайцер // Неорганические Материалы. – 2014. – №11. – С. 1216–1221. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

5. **Суслов О.М.** Поліестерифікація та комплексоутворення при синтезі титанатів золь-гель методом / **О.М. Суслов**, С.Д. Кобилянська, В.В. Трачевський, А.Г. Білоус. // Укр. Хим. Журн. – 2014. - Т.80, №9. – С. 21-25. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

6. Диэлектрические и нелинейные материалы сверхвысоких частот / **А.Н. Суслов**, Д.А. Дурилин, О.О. Овчар, А.Г. Белоус // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине. / **А.Н. Суслов**, Д.А. Дурилин, О.О. Овчар, А.Г. Белоус. – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 325–330. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів).

7. **Суслів А.Н.** Влияние способа синтеза на формирование твердого раствора  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$  и его диэлектрические характеристики / **А.Н. Суслів**, О.З. Янчевский, Д.А. Дурилин, О.В. Овчар, А.Г. Белоус. // Укр. Хим. Журн.. – 2015. – №2. – С. 85–92. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

8. **О.М. Суслів** Синтез, структура та властивості тонких плівок  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , отриманих золь-гель методом / **О.М. Суслів**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, ]. // Укр. Хим. Журн.. – 2015. – №5. – С. 12–16. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

9. **Durilin D.A.** Nanocomposites and nanomaterials Nanoparticles and films of tunable materials based on  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  / D.A. Durilin, **О.М. Suslov**, O.V. Ovchar, A.G. Belous, V. Bovtun, M. Kempa, B. Jancar // Proceeding of 2014 IEEE XXXIV International Scientific Conference “Electronics and nanotechnology” ELNANO (Kyiv April 15-18, 2014), IEEE – 2014 –66–69 p.

10. **Суслів О.М.** Вплив легкоплавких домішок на утворення та діелектричні властивості твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  / **О.М. Суслів**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар // Тези Тринадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» - Київ, Україна. - 25 – 27 квітня 2012. - С.34.

11. **Суслів О.М.**, Дурилін Д.О., Овчар О.В. // Тверді розчини  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ : синтез, діелектричні та нелінійні властивості // Чотирнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», збірка тез доповідей, Київ, 15-17 травня 2013 ст.53

12. **Suslov A.** Sol-gel synthesis of solid solutions  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  / **A. Suslov**, D. Durylin, O. Ovchar, A. Belous // Proceeding of the VII<sup>th</sup> scientific international conference in chemistry “Kyiv-Toulouse”. - Kyiv, Ukraine. - June 2-7, 2013. – P. 87.

13. **Суслів О.М.** Нанорозмірні нелінійні матеріали на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  / **О.М. Суслів**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г. Білоус, Б. Янчар // Тезиси IV Міжнародно й конференції «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». – Київ, Україна. - 19-22 листопада 2013. – С. 424

14. **Суслів О.М.** Отримання та електрофізичні властивості композитних нанорозмірних матеріалів на основі  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  / **О.М. Суслів**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г. Білоус // Тези XIX конференції з неорганічної хімії. – Одеса, Україна. - 7-11 вересня 2014. - С. 232.

15. **Ovchar O.** Bulk and film materials based on  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  and  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  with enhanced dielectric and tunable parameters / O. Ovchar, **О. Suslov**, D. Durylin, A. Belous, V. Bovtun, B. Jančar, M. Spreitzer // Proceeding of 14 Electroceramics Conference. - Bucharest, Romania. - June 16 - 20, 2014. - P. 52.

16. **Суслів О.М.** Отримання твердих розчинів  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  золь-гель методом / **О.М. Суслів**, Д.О. Дурилін, О.В. Овчар, А.Г. Білоус // Тези Шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. - Київ, Україна. - 20-22 травня 2015. – С. 32.

## АНОТАЦІЯ

**Суслов О.М. 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  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  – Рукопис**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2016.

Встановлено, що формування перовскітних кристалічних фаз  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  методом твердофазного синтезу є багатостадійним процесом і вимагає високих температур. Вперше за рахунок введення легкоплавких домішок  $Zn_2TiO_4$  або  $ZnB_2O_4$  отримано однофазну кераміку  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в повітряній атмосфері.

З використанням золь-гель методів одержано наночастки, тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Досліджено вплив умов отримання на мікроструктуру плівкових матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ .

Досліджено електрофізичні характеристики керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  та  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ,  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Встановлено, що введення магнієвмісних домішок ( $MgO$ ,  $Mg_2TiO_4$ ) в кераміку на основі  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0.4$ ) та збільшення вмісту цирконію в керамічних матеріалах на основі  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x = 0.2-0.5$ ) призводить до зсуву точки Кюрі в сторону низьких температур та до зниження діелектричних втрат. Виявлено високий рівень термостабільності електрофізичних параметрів керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  ( $x = 0.4-0.6$ ) в широкому частотному діапазоні.

Показано, що тонкі плівки  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  з 1 мас %  $MgO$  ( $x=0.2-0.6$ ) та  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x=0.2-0.5$ ) в НВЧ діапазоні характеризуються діелектричною проникністю  $\epsilon \sim 200-520$ , значеннями діелектричних втрат  $tg \delta \sim 10^{-3}$  і коефіцієнтом нелінійності  $\eta_R \sim 3-10\%$ . Тонкі плівки  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  ( $x = 0.5$ ) мають діелектричну проникність  $\epsilon \sim 350-400$  і діелектричні втрати  $tg \delta \sim 10^{-3}$ . Товсті плівки на основі вказаних твердих розчинів мають діелектричну проникність  $\epsilon \sim 20-40$  і діелектричні втрати  $tg \delta \sim 10^{-3}-10^{-2}$ .

**Ключові слова:** *нелінійні діелектрики, кристалічна структура перовськіту, золь-гель методи синтезу, плівкові матеріали.*

## АННОТАЦИЯ

**Суслов А.Н. Синтез, структура и свойства объемных и пленочных нелинейных материалов на основе сегнетоэлектриков со структурой перовскита:  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  та  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2016.

Установлено, что формирование перовскитных кристаллических фаз  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  и  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  методом твердофазного синтеза является многостадийным процессом и требует высоких температур. Впервые за счет

введения легкоплавких примесей  $Zn_2TiO_4$  или  $ZnB_2O_4$  получено однофазную керамику  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в воздушной атмосфере.

С использованием золь-гель методов получено наночастицы, тонкие и толстые пленки на основе твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  и  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Исследовано влияние условий получения на микроструктуру пленочных материалов на основе твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  и  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ .

Исследованы электрофизические характеристики керамических материалов на основе твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , и  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  и  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ . Установлено, что введение магнийсодержащих примесей в керамику на основе  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x=0.4$ ) и увеличение содержания циркония в керамических материалах на основе  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x=0.2-0.5$ ) приводит к смещению точки Кюри в сторону низких температур и к снижению диэлектрических потерь. Выявлен высокий уровень термостабильности электрофизических параметров керамических материалов на основе твердых растворов  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  в широком частотном диапазоне.

Показано, что пленочные материалы  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с 1 мас% MgO ( $x = 0.2-0.6$ ) и  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x=0.2-0.5$ ) в СВЧ диапазоне характеризуются диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \sim 200-520$ , значениями диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$  и коэффициентом нелинейности  $\eta_R \sim 3-10\%$ . Тонкие пленки  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  ( $x=0.5$ ) имеют диэлектрическую проницаемость  $\epsilon \sim 350-400$  и диэлектрические потери  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ . Толстые пленки на основе указанных твердых растворов имели диэлектрическую проницаемость  $\epsilon \sim 20-40$  и диэлектрические потери  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}-10^{-2}$ .

**Ключевые слова:** *нелинейные диэлектрики, кристаллическая структура перовскита, золь-гель методы синтеза, пленочные материалы.*

## SUMMARY

**Suslov O.M. Synthesis, structure and properties of bulk and film nonlinear materials based on ferroelectrics with a perovskite structure:  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  and  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  – Manuscript**

Thesis for a Ph.D degree on specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

It was found that the formation of perovskite crystalline phases  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  and  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$   $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  by solid-phase synthesis are multi-step processes and high temperature is required. For the first time it was shown that adding of low-melting impurities  $Zn_2TiO_4$  or  $ZnB_2O_4$  allows producing single-phase  $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  based ceramics in air.

Nanopowders, thin and thick films based on  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  and  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$   $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  solid-solutions have been obtained via sol-gel route. The influence of preparation conditions on the thin films microstructure was investigated.

Electrical properties of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  and  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$   $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$  based ceramic materials based solid solution have been investigated. It has been shown that Mg-containing additives (MgO,  $Mg_2TiO_4$ ) introduction in  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0.4$ ) ceramics and the increase of zirconium content in  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $x = 0.2-0.5$ ) based ceramic materials leads to a low temperature Curie point shifting and dielectric loss tangent reducing. High

level of thermal stability and frequency dispersion absence of electrical parameters of  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  based ceramic materials have been observed.

It was shown that film materials  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $x=0.2-0.6$ ) doped with 1 wt. % of MgO and  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.2-0.5$ ) in the microwave range showed a dielectric constant  $\varepsilon \sim 200-520$ , dielectric losses  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$  and nonlinearity coefficient of 3-10%.  $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  based thin films show dielectric constant of  $\varepsilon \sim 350-400$  and dielectric losses of  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}$ . Thick films based on these solid solutions have and dielectric constant of  $\varepsilon \sim 20-40$  and dielectric losses of  $\text{tg } \delta \sim 10^{-3}-10^{-2}$ .

**Keywords:** *nonlinear dielectrics, perovskite crystal structure, sol-gel synthesis methods, film materials.*