

УДК 539.216.2

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ BaTiO_3 И SrTiO_3 С ЛЕГКОПЛАВКОЙ ДОБАВКОЙ B_2O_3

© 2024 г. А. В. Тумаркин^{1,*}, О. Ю. Синельщикова^{1,2}, Д. И. Цыганкова^{1,2}, Н. Г. Тюрнина²,
З. Г. Тюрнина^{1,2}, А. Г. Гагарин¹, А. Р. Карамов¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии силикатов
имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: avtumarin@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены структура и электрические свойства композитов на основе титанатов бария и стронция с добавкой борного ангидрида, синтезированных методом низкотемпературного спекания. Полученные материалы перспективны в качестве основы для реализации электрически управляемых метаматериалов с объемными сегнетоэлектрическими неоднородностями.

DOI: 10.31857/S0367676524050039, EDN: OXTRGS

ВВЕДЕНИЕ

Метаматериалы — композитные материалы, свойства которых определяются как составом, так и искусственно созданными в них неоднородностями, представляют большой интерес как среды, проявляющие уникальные, не реализуемые в природных материалах свойства [1–3]. Разработка метаматериалов открывает широкие прикладные возможности по созданию приборов для управления электромагнитным полем, включая новые типы электромагнитных сенсоров, компактные антенны, линзы с субволновым разрешением и др.

Перспективы использования композитов с искусственно созданными неоднородностями в СВЧ электронике продемонстрированы в работах [4–10]. В ряде статей отмечена перспективность использования неоднородностей из сегнетоэлектрических (СЭ) материалов [11–16], в том числе, включенных в различные матрицы [17, 18]. Подход позволяет реализовать целый спектр СВЧ устройств от управляемых структур, свойства которых зависят от внешнего электрического поля, и периодических метаструктур для различных частотных диапазонов (за счет варьирования размеров и периодичности включений) до сложных по форме волноводов, интегрированных в подложку.

Ключевым моментом в реализации подобных метаструктур с сегнетоэлектрическими включениями является выбор самого сегнетоэлектрического материала. Данный материал должен обладать

одновременно высокой диэлектрической проницаемостью, низкими потерями в СВЧ-диапазоне, высокой электрической прочностью и хорошей адгезией к матричному материалу. Указанная совокупность требований препятствует прямому использованию кристаллических порошковых сегнетоэлектриков в качестве включений в метаматериал.

Одним из способов улучшения функциональных характеристик сегнетоэлектриков является создание композитных структур за счет внедрения в композит линейных диэлектриков. Преимуществами такого подхода являются возможности регулировать размеры, форму и взаимное расположение включений, а также повысить электрическую прочность материала и адгезию СЭ композита к матрице.

Наиболее перспективными СЭ материалами для сверхвысокочастотных применений представляются титанаты бария (ВТО) и стронция (СТО) и их твердые растворы, наиболее полно удовлетворяющие требованиям к функциональному СЭ материалу СВЧ устройств по высокой нелинейности при относительно низких потерях [19].

В качестве линейной диэлектрической добавки к титанатам бария и стронция может быть предложен легкоплавкий оксид бора B_2O_3 (температура плавления ~ 460 °С). Борный ангидрид снижает температуру спекания керамики и даёт уплотнение композита без ухудшения его СВЧ диэлектрических свойств [20], а также может выступать как адгезионно-связующий

агент при формировании СЭ неоднородностей в матричном материале при создании метаструктур. Сегодня в немногочисленных работах, посвященных созданию композитных СЭ с включением оксида бора [20–23], традиционно используется высокотемпературный синтез титанатов бария и стронция с добавлением B_2O_3 в качестве примеси, что приводит к образованию вторичных боратов Ba и Sr, ухудшающих электрофизические свойства композита [22, 23].

Данная работа направлена на получение СЭ композитов путем низкотемпературного спекания предварительно синтезированных титанатов бария BaTiO_3 и стронция SrTiO_3 и оксида бора, т. е. на разработку композитных материалов, обладающих одновременно диэлектрической нелинейностью, низкими потерями, высокой электрической прочностью и хорошей адгезией к матричному материалу, а также на изучение структурных характеристик полученных композитов и диэлектрических свойств емкостных структур на их основе с целью их дальнейшего применения в сверхвысокочастотных метаструктурах.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов осуществлялся смешением исходных реагентов: BaTiO_3 и SrTiO_3 (марки ч.д.а.), и B_2O_3 (марки ос.ч.) в весовых соотношениях: 99:1; 97.5:2.5; 95:5 вес. %. Порошки измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч при скорости 350 об/мин без добавления жидкости. Полученные таким образом порошки прессовались с усилием 4 т в таблетки массой 0.25 г, диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Обжиг образцов осуществлялся по трём температурным режимам с изотермической выдержкой в течение 4 часов при 500, 700 и 900 °С.

Определение влияния температурного режима обжига на пористость спеков осуществлялось весовым методом по водопоглощению. Фазовый состав полученных композитных материалов контролировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (1.54 Å). Морфология поверхности таблеток, зернистость и однородность полученных композитов исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой станции Ntegra NT-MDT. Сканирование поверхности образца осуществлялось в полностью контактном режиме при постоянной силе прижима.

Для оценки электрофизических свойств исследуемых композитов были сформированы плоские конденсаторы путём нанесения на них медных электродов. Медные проводящие слои с адгезионным подслоем хрома наносились методом термического вакуумного испарения. Толщина медных электродов составляла 2 мкм. Электрическая емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ плоскопараллельных конденсаторов измерены на частоте 1 МГц (измеритель

RLC E7—12). Значения емкости конденсаторов для композитов $\text{ВТО}/\text{B}_2\text{O}_3$ составляли порядка 100 пФ, для композитов $\text{СТО}/\text{B}_2\text{O}_3$ — порядка 30 пФ. Полученные значения емкости конденсаторов пересчитывались в значения диэлектрической проницаемости по формуле плоского конденсатора. Управляемость конденсаторов рассчитывалась как отношение емкостей при нулевом и максимальном приложенном управляющем поле ($n = C(0 \text{ В}) / C(E_{\text{max}})$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения водопоглощения образцов, синтезированных при различных температурных режимах, приведены на рисунке 1. Из графика видно, что максимальное водопоглощение и, как следствие, пористость демонстрируют образцы, полученные при температурах 500 °С и 700 °С. Также можно отметить существенную разницу в водопоглощении композитов на основе титаната бария и титаната стронция, подвергнутых обжигу при температуре 900 °С (около 3 вес. % для ВТО и 6 вес. % для СТО). По данным из гистограммы на рисунке 1 можно сделать вывод, что с точки зрения пористости оптимальной температурой термообработки композитов $\text{ВТО}/\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{СТО}/\text{B}_2\text{O}_3$ является 900 °С. При этом режиме получены минимальные значения водопоглощения для всех рассмотренных составов. Изменение концентрации легкоплавкой добавки в исследуемых образцах влияет на водопоглощение незначительно. Дальнейшие исследования структуры и электрических свойств проводились для композитов, синтезированных при температуре 900 °С, с содержанием B_2O_3 1 вес. %.

На рисунке 2 представлены АСМ изображения топографии поверхности исследуемых композитов, синтезированных при температуре 900 °С, размеры сканов составили $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. Поверхность образца

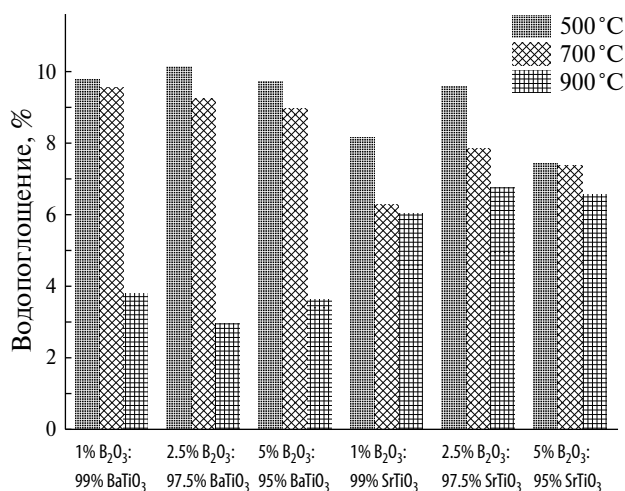


Рис. 1. Гистограммы водопоглощения композитов $\text{ВТО}/\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{СТО}/\text{B}_2\text{O}_3$, полученных при различных температурных режимах (состав указан в вес. %).

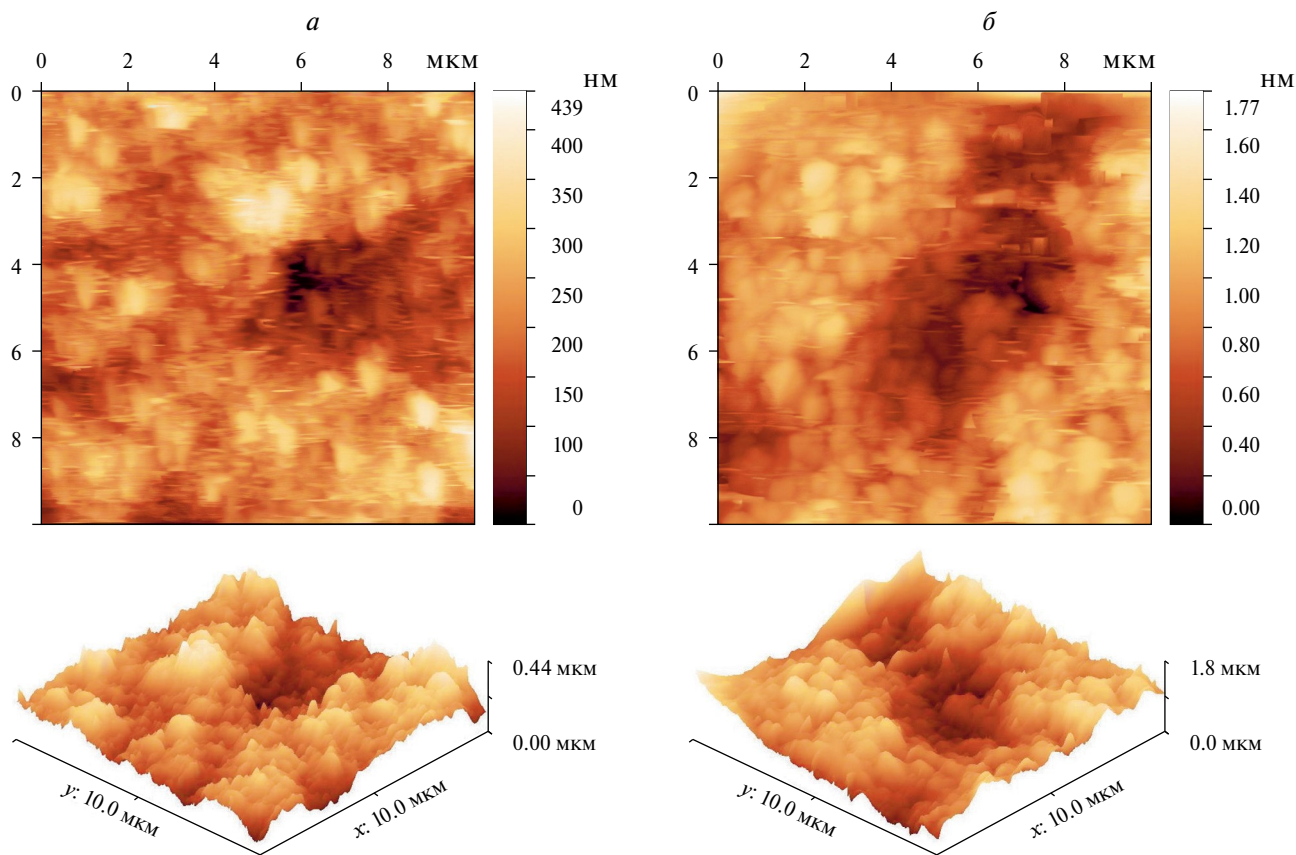


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности исследуемых композитов ВТО/ B_2O_3 (а) и СТО/ B_2O_3 (б), синтезированных при температуре 900 °С.

ВТО/ B_2O_3 имеет достаточно однородную для керамических материалов структуру без ярко выраженных дефектов, с характерными размерами гранул порядка 50 нм. Поверхность композита СТО/ B_2O_3 развита существенно сильнее: размеры зерен составляют порядка 100 нм, перепад высот достигает 1.8 мкм, что превышает аналогичную величину для титаната бария более, чем в 4 раза. Различия объясняются меньшей плотностью титаната стронция ($\sim 5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для СТО и $\sim 6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для ВТО), а также его более высокой термической стабильностью (температура плавления ВТО $\sim 1616^\circ\text{C}$, а СТО — 2080°C), что в итоге приводит к меньшей спекаемости при рассматриваемых температурах и, соответственно, большей пористости композита и большему водопоглощению.

На рисунке 3 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температуре обжига 900 °С, с содержанием примеси B_2O_3 1 вес. %. Пунктирные линии соответствуют угловым положениям рефлексов для порошковых $BaTiO_3$ (PDF 66—0195) и $SrTiO_3$ (PDF 35—0734). По данным РФА композит ВТО/ B_2O_3 содержит кристаллический титанат бария тетрагональной симметрии с параметрами элементарной ячейки $c = 0.403 \text{ нм}$ и $a = b = 0.399 \text{ нм}$. Титанат стронция в композите СТО/ B_2O_3 имеет кубическую структуру с параметром ячейки $a = 0.39 \text{ нм}$. Оценка

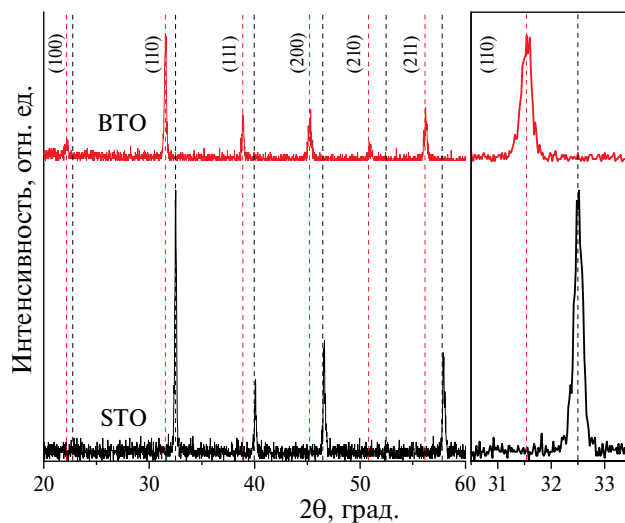


Рис. 3. Дифрактограммы композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 , синтезированных при температуре 900 °С.

областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения подтверждает выводы по результатам АСМ о размерах кристаллитов в исследуемых композитах: порядка 50 нм для ВТО/ B_2O_3 и 100 нм для СТО/ B_2O_3 .

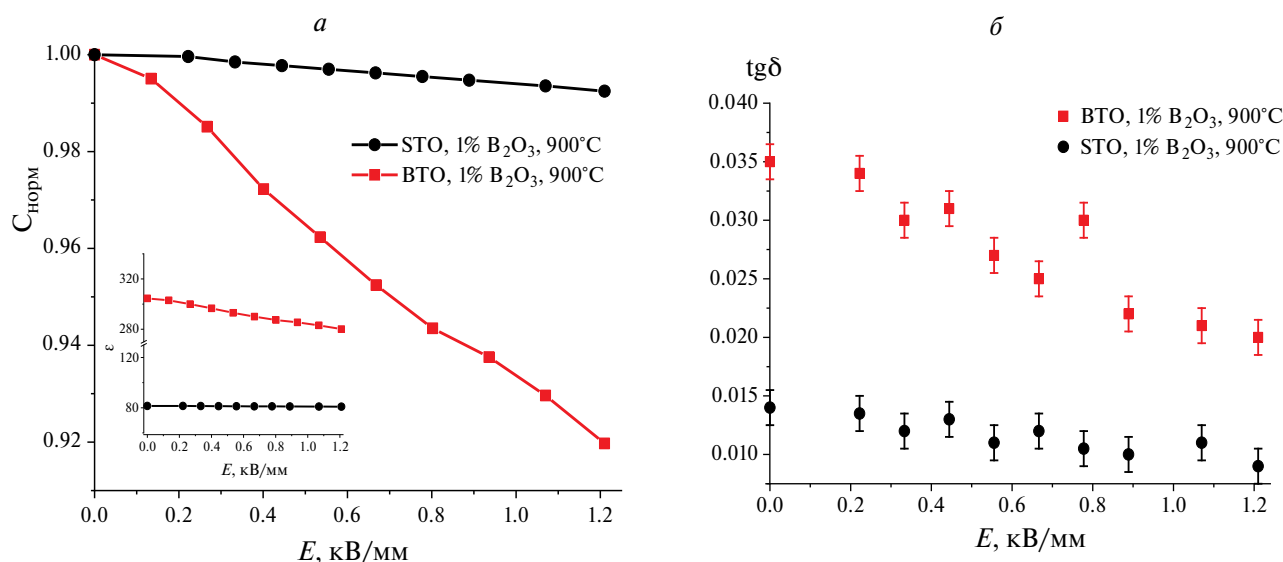


Рис. 4. Зависимости нормированной емкости конденсаторов и диэлектрической проницаемости (а), а также тангенса угла диэлектрических потерь (б) от напряженности управляющего поля, полученные для композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 .

Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод о соответствии составов исследуемых композитов титанатам бария и стронция, отсутствии примесных кристаллических фаз полититанатов Ва и Sr, а также тройных соединений, кристаллизующихся в системах BaO (SrO)—TiO₂—B₂O₃.

На рисунке 4 представлены зависимости, нормированной на максимальное значение, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь от напряженности управляющего поля для конденсаторов на основе композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 , синтезированных при температуре 900 °С. Управляемость конденсаторов при напряженности управляющего поля 1.2 кВ·мм⁻¹ составила 1.087 (8.7%) для ВТО/ B_2O_3 и 1.008 (0.7%) для СТО/ B_2O_3 . На вставке к рисунку 4а представлены значения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов в зависимости от напряженности управляющего поля, рассчитанные из измеренных значений емкости. Как видно из рисунка 4а, исследуемые композитные материалы проявляют меньшие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с объемным монокристаллом. Среди многих факторов, приводящих к снижению диэлектрической проницаемости композитов, обсуждаемых в литературе, основными считаются размеры кристаллических СЭ зерен [24], вторичные кристаллические фазы линейных диэлектриков, например полититанатов бария и стронция, возникновение которых возможно на этапе синтеза СЭ керамики [25], и концентрация линейной диэлектрической добавки в составе композита. В нашем случае, принимая во внимание данные по размерам кристаллических зерен, полученные методом АСМ, а также интенсивность и ширину рентгеновских рефлексов, можно сделать вывод о том, что малые

размеры кристаллических зерен и, следовательно, большое количество межзеренных границ являются основной причиной уменьшения величин диэлектрической проницаемости исследуемых композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 по сравнению с аналогичными значениями для объемных кристаллов. Полученные значения управляемости согласуются с существенно различными величинами диэлектрической проницаемости титанатов бария и стронция при комнатной температуре и позволяют рассчитывать на успешное формирование управляемых метаструктур на основе исследуемых композитов.

По характеру зависимостей $\text{tg } \delta(E)$, представленных на рисунке 4б, можно судить о механизмах потерь в сегнетоэлектрических материалах. Возрастное тангенса угла диэлектрических потерь с ростом напряженности управляющего поля в соответствии с моделью, предложенной в работе [26], объясняется фундаментальными потерями и/или остаточной поляризацией материала в параэлектрической фазе. Зависимости, характеризующиеся уменьшением $\text{tg } \delta$ с ростом напряженности управляющего поля, связывают с наличием в сегнетоэлектрических материалах заряженных дефектов [27]. Из графика видно, что в нашем случае $\text{tg } \delta$ уменьшается с ростом напряженности поля. Оценка потерь в металлических электродах, связанных с наличием скин-слоя, дает значение $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$, что соответствует нижней границе тангенса угла диэлектрических потерь всей структуры на частоте 1 МГц. Таким образом, наблюдаемое поведение $\text{tg } \delta$ конденсаторов на основе СЭ композитов связано с потерями в самом исследуемом композите, что согласуется с расчетом функциональной зависимости $\text{tg } \delta$, представленной в [28]. Можно предположить, что для композита СТО/ B_2O_3 потери определяются,

в основном, заряженными дефектами, в частности кислородными вакансиями, тогда как больший уровень потерь структуры ВТО/ B_2O_3 определяется как дефектами, так и тем, что в отличие от титаната стронция титанат бария находится в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре [29].

Необходимо отметить, что в процессе измерений электрических характеристик исследуемых образцов при подаче на конденсатор управляющего напряжения вплоть до 1.2 кВ, соответствующего напряженности электрического поля $1.2 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, токи утечки через конденсатор были менее порога чувствительности измерительного оборудования ($\sim 10^{-7} \text{ А}$), что позволяет рассчитывать на высокую электрическую прочность синтезированных композитных материалов. Исходя из данных измерений электрических характеристик плоскопараллельных конденсаторов на основе исследуемых композитов, сопротивление образцов может быть оценено как $R \cong 10^{11} \text{ Ом}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сегнетоэлектрические композиты, состоящие из титанатов бария и стронция и борного ангидрида, смешанных в различных пропорциях, успешно синтезированы методом низкотемпературного спекания. Структура, морфология поверхности и фазовый состав полученных образцов изучены методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа. Пористость композитов исследовалась весовым методом по водопоглощению. Электрические характеристики — диэлектрическая проницаемость, потери и управляемость образцов под действием внешнего электрического поля были исследованы на частоте 1 МГц.

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать вывод о существенно разной как пористости, так и морфологии поверхности исследуемых композитов на основе BaTiO_3 и SrTiO_3 . По результатам исследований можно сделать вывод о том, что с точки зрения пористости оптимальной температурой термообработки композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 является 900 °С. При этом режиме получены минимальные значения водопоглощения для всех рассмотренных составов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о соответствии составов исследуемых композитов титанатам бария и стронция и об отсутствии примесных кристаллических фаз.

Управляемость конденсаторов при напряженности управляющего поля $1.2 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$ составила 1.087 (8.7%) для ВТО/ B_2O_3 при уровне диэлектрических потерь, не превышающих 3.5%, и 1.008 (0.7%) для СТО/ B_2O_3 при потерях, меньше, чем 1.5%. Достигнутые в работе параметры соответствуют известным данным по управляемости для беспримесных керамических титанатов бария и стронция при аналогичной напряженности управляющего поля и незначительно уступают им по диэлектрическим потерям [30—32].

В итоге полученные значения управляемости при низком уровне диэлектрических потерь и высокой электрической прочности синтезированных СЭ композитных материалов позволяют рассчитывать на успешное формирование на их основе электрически управляемых метаструктур с новыми свойствами. По нашим данным, это первая успешная попытка низкотемпературного синтеза СЭ композита с совокупностью характеристик, перспективных для реализации метаматериалов на основе диэлектрических матриц с СЭ включениями с целью их применения в сверхвысокочастотном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы № 075-01438-22-07-FSEE-2022-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turpin J.P., Bossard J.A., Morgan K.L. et al. // Int. J. Antennas Propag. 2014. V. 2014. P. 429837.
2. Вендик И.Б., Вендик О.Г. // Техн. физика. 2013. Т. 58. № 1. С. 3; Vendik I.B., Vendik O.G. // Tech. Phys. 2013. V. 58. No. 1. P. 1.
3. Симовский К.Р. // Опт. и спектроск. 2009. Т. 107. № 5. С. 766; Simovski C.R. // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. No 5. P. 726.
4. Zhang F., Feng S., Qiu K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. No. 9. Art. No. 091907.
5. Xiong H., Hong J.S., Luo C.M. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. No. 6. Art. No. 064109.
6. Yang Q., Zhang Y. // Electron. Lett. 2014. V. 50. No. 4. P. 290.
7. Gil M., Bonache J., Martin F. et al. // Metamaterials. 2008. V. 2. No. 4. P. 186.
8. Liu X., Liu H., Sun Q. et al. // Appl. Optics. 2015. V. 54. No. 11. P. 3478.
9. Xu W., Xie L., Ying Y. // Nanoscale. 2017. V. 9. No. 37. P. 13864.
10. Marqués R., Martin F., Sorolla M. Metamaterials with negative parameters: theory, design and microwave applications. N.J.: John Wiley and Sons Inc., 2008. 315 p.
11. Sherman V.O., Tagantsev A.K., Setter N. // Proc. 14th IEEE ISAF-04. (Lausanne, 2004). P. 33.
12. Вендик О.Г., Медведева Н.Ю., Зубко С.П. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1405; Vendik O.G., Medvedeva N.Y., Zubko S.P. // Phys. Sol. State. 2009. V. 51. No. 7. P. 1492.
13. Vial B., Hao Y. // Opt. Mater. Exp. 2021. V. 11. No. 5. P. 1457.
14. Jiang J., Fang R., Han J. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 568. No. 1. P. 79.
15. Zhang D., Lu P., Misra S. et al. // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. No. 1. Art. No. 2001154.
16. Liu J., Wang X., Gao X. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. Art. No. 100856.

17. Tumarkin A., Tyurnina N., Tyurnina Z. et al. // Ferroelectrics. 2023. V. 605. No. 1. P. 105.
18. Tumarkin A., Tyurnina N., Tyurnina Z. et al. // Coatings. 2023. V. 13. No. 1. P. 117.
19. Peláiz-Barranco A. Advances in ferroelectrics. Norderstedt: Intechopen, 2012. 532 p.
20. Bharathi P., Varma K.B.R. // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. P. 493.
21. Ozgul M., Kucuk A. // Ceram. Int. 2016. V. 42. No. 16. P. 19119.
22. Rhim S.M., Hong S., Bak et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. No. 5. P. 1145.
23. Teoh L.G., Lee Y.C., Huang et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2010. V. 7. Art. No. E71.
24. Zubko P., Catalan G., Tagantsev A.K. // Ann. Rev. Mater. Res. 2013. V. 43. P. 387.
25. Yudin P.V., Tagantsev A.K. // Nanotechnology. 2013. V. 24. No. 43. Art. No. 432001.
26. Vendik O.G., Ter-Martirosyan L.T., Zubko S.P. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 993.
27. Tagantsev A.K. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1182.
28. Вендик О.Г., Никольский М.А., Гашинова М.С. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 5. С. 20; Vendik O.G., Nikol'skii M.A., Gashinova M.S. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. No. 2. P. 130.
29. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev et al. // J. Electroceram. 2003. V. 11. P. 5.
30. Коротков Л.Н., Толстых Н.А., Короткова Т.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1258; Korotkov L.N., Tolstykh N.A., Korotkova T.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1068.
31. Семёнов А.А., Дедык А.И., Пахомов О.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 3. С. 364; Semenov A.A., Dedyk A.I., Pakhomov O.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 3. P. 317.
32. Коротков Л.Н., Мандалави В.М., Короткова Т.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1173; Korotkov L.N., Mandalawi W.M., Korotkova T.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 9. P. 1074.

Ferroelectric composites BaTiO₃ and SrTiO₃ with a fusible additive B₂O₃

A. V. Tumarkin^{1,*}, O. Y. Sinelshchikova^{1,2}, D. I. Zigankova^{1,2}, N. G. Tyurnina², Z. G. Tyurnina^{1,2},
A. G. Gagarin¹, A. R. Karamov¹

¹ Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022, Russia

² Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034, Russia

*e-mail: avtumarkin@yandex.ru

We presented the results of a study of the structural and electrical properties of ferroelectric composites based on barium and strontium titanates with the addition of boric anhydride synthesized by low-temperature sintering. The obtained materials are promising as a basis for the implementation of electrically controlled metamaterials with volumetric ferroelectric inhomogeneities.

Keywords: barium titanate, strontium titanate, ferroelectric composite, metamaterial