

Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов

А.В. Тумаркин, А.Г. Гагарин, Е.Н. Сапего.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”

Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, О.Ю. Синельщикова, С.И. Свиридов
Институт химии силикатов РАН

avtumarkin@yandex.ru

Аннотация

Материалы, обладающие одновременно высокой диэлектрической проницаемостью и высокой электрической прочностью, актуальны для использования в современной ВЧ электротехнике в составе конденсаторов высокой энергетической плотности, систем преобразования энергии, мощных передающих антенн. Наиболее перспективными материалами для применения в вышеупомянутых устройствах являются сегнетоэлектрики, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью и электрической нелинейностью. Для увеличения электрической прочности сегнетоэлектрических материалов сегодня разрабатываются композитные структуры на основе смешения сегнетоэлектриков с линейными диэлектриками – материалами, обладающими малой диэлектрической проницаемостью, но высокой электрической прочностью. Преимуществом такого подхода является возможность создания новых многокомпонентных материалов с недостижимыми ранее свойствами и возможность регулировать компонентный состав, размеры включений и электрические свойства композитов в широких пределах. На основе пористого калийжелезосиликатного стекла (KFeSi), полученного методом ионного обмена, синтезированы стеклокерамические материалы, содержащие титанат бария с целью использования для СВЧ применений. Показано, что отжиг стеклокерамических конструкций в кислородной среде положительно влияет на их структурные и электрические характеристики. Стеклокерамические конструкции демонстрируют значительное увеличение диэлектрической проницаемости и снижение потерь после высокотемпературной обработки в кислороде.

Ключевые слова. стеклокерамические конструкции; титанат бария; пористый материал; СВЧ.

Введение. Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. На основе сегнетоэлектрических материалов созданы такие СВЧ-устройства как перестраиваемые конденсаторы, линии задержки, фазовращатели и др. [1-3].

Однако, как и любые функциональные материалы, сегнетоэлектрики имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в СВЧ-устройствах. Слабыми сторонами СЭ-материалов являются достаточно высокие СВЧ-потери, сильная зависимость свойств от температуры и трудности согласования материала с большой диэлектрической проницаемостью с СВЧ-цепями [4].

Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики [5-8]. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Преимуществом данного подхода является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники [9-15].

Методы. В качестве исходных реактивов для получения BaTiO_3 использовались химически чистые TiCl_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OH , HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Хлорид титана растворялся в охлажденной воде в объемном

соотношении 1:5, после чего осаждался водным раствором аммиака. Полученный осадок тщательно промывался дистиллированной водой и растворялся в 1,4 моль/л растворе азотной кислоты. Концентрацию полученного раствора $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ проверяли весовым методом, после чего в него добавляли предварительно подготовленные растворы нитрата бария и глицина в мольном соотношении: 1 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$: 1 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 2,4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Полученная смесь сушилась при 80 °С, после чего сжигалась в фарфоровом тигле при температуре 650 °С в течение 1 ч на воздухе. Образовавшийся при сжигании объемный пористый спек белого цвета измельчался вручную в агатовой ступке и подвергался дополнительной термообработке при температуре 950 °С в течение 5 ч. Полноту формирования титаната бария контролировали с помощью рентгено-фазового анализа.

В качестве исходных реагентов для синтеза железосодержащего стекла (KFS) использовали химически чистые реактивы (K_2CO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2). Варку стекла проводили в платиновом тигле при температуре 1500 °С в воздушной атмосфере силитовой печи в течение 2 часов, с последующим отжигом при температуре 600 °С.

Для получения стеклокерамических композитов, исходное стекло KFS измельчалось с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch) с использованием яшмовой размольной гарнитуры в течение 20 мин со скоростью 350 об/мин и смешивалось с BaTiO_3 (10-99 масс% BaTiO_3). Для гомогенизации полученной стеклокерамической композиции, исходные навески, взятые в нужных пропорциях, были перемешаны вручную с добавлением этилового спирта, и спрессованы в таблетки d-10 мм, h-1 мм (Пресс ЛПГ-20, давление 4 т). Для улучшения механических свойств полученных стеклокерамических композитов, спрессованные таблетки были термообработаны при температуре 630 °С, в течении 60 минут (температура обжига была подобрана таким образом, чтобы обеспечить оплавление образца, т.е. выше температуры стеклования).

Рентгеновские дифракционные изображения образцов получали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (длина волны излучения 0,154 нм, Cu K-альфа) при комнатной температуре (РФА).

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) образцов на СВЧ оценивались методом Николсона-Росса. Для этого использовалась микрополосковая линия передачи, подключенная к векторному сетевому анализатору. В данной работе были измерены зависимости модуля коэффициента отражения и фазы коэффициента пропускания на частоте 3 ГГц, когда образцы накладывались на линию передачи. Затем эти данные измерений были пересчитаны в диэлектрическую проницаемость. Диэлектрические потери ($\tan\delta$) стеклокерамических структур измеряли в плоскопараллельных образцах с серебряными электродами на частоте 1 МГц при комнатной температуре с использованием Agilent E4980A LCR-meter.

Результаты. По данным РФА, термообработка смесей не приводит к химическому взаимодействию между стеклом и кристаллической фазой: в образцах, содержащих 30% и более титаната бария, присутствует только фаза BaTiO_3 (Pdf 5-626) (рис.1). При этом интенсивность пиков, отвечающих BaTiO_3 , хорошо коррелирует с его содержанием в образцах. Обращает на себя внимание затянутый передний фронт рефлексов (200) и (210) на углах 45.4° и 51° соответственно, что может быть связано с присутствием в композите кристаллических фаз вторичных полититанатов бария, таких как BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 и тд.

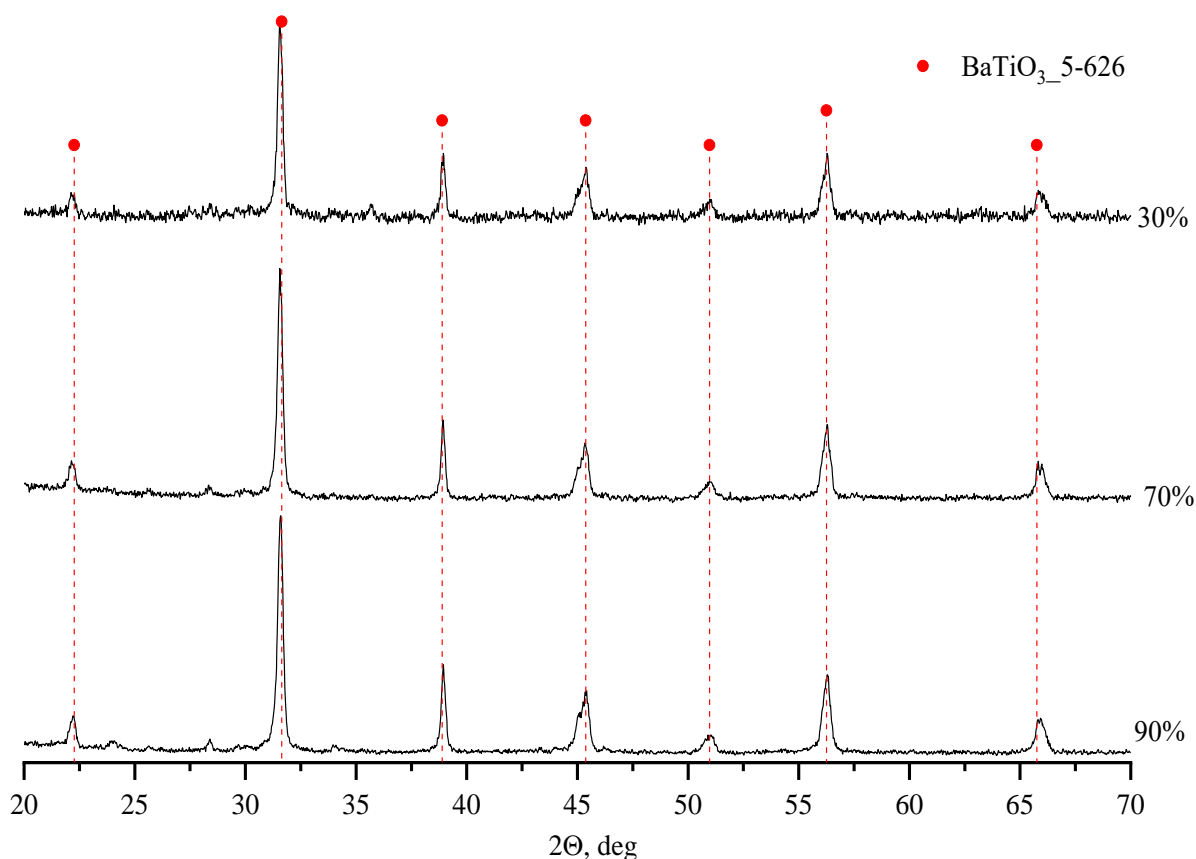


Рисунок 1. Дифракционные картины стеклокерамических композитов

На рис. 2 представлены дифрактограммы стеклокерамических образцов составов 70 и 90% ВТО после отжига в потоке кислорода. Также на рисунке приведена дифрактограмма образца, содержащего 70% титаната бария, до отжига. Обращают на себя внимание три фактора: хорошо видно увеличение интенсивности рефлексов титаната бария для образца 70% ВТО, свидетельствующее об улучшении кристаллической структуры титаната бария в результате отжига; появление рефлексов фаз оксидов железа и полтитанатов бария на дифрактограммах образцов, подвергнутых высокотемпературной обработке (обозначены *); смещение позиций рефлексов в сторону больших углов и увеличение интегральной ширины пиков для образца 90% ВТО, что может быть объяснено частичным превращением титаната бария в полтитанаты в кислородной среде. Таким образом, наиболее благоприятное воздействие отжиг оказал на образец 70% ВТО/30% KFS.

Изображения поверхности композита, содержащего 70 % ВТО и 30 % KFS до (а) и после отжига (б) в кислороде, полученные в режиме обратного рассеяния электронов, показаны на рисунке 3. Согласно данным электронной микроскопии (SEM), образец как до, так и после отжига представляет собой двухкомпонентный композит, состоящий из титаната бария и стеклянных зерен. Сегнетоэлектрическую фазу можно рассматривать как матричную, поскольку композит содержит 70 мас. % ВТО. Принадлежность зерна к титанату бария или стеклу KFS определялась с помощью энергодисперсионного анализа (EDS). Перед отжигом в кислороде титанат бария (светлые зерна) представляет собой мелкодисперсную фазу с размерами зерен от 0,3 до 1,5 мкм, гранулы КФС (темные зерна) достигают размеров 2-10 мкм.

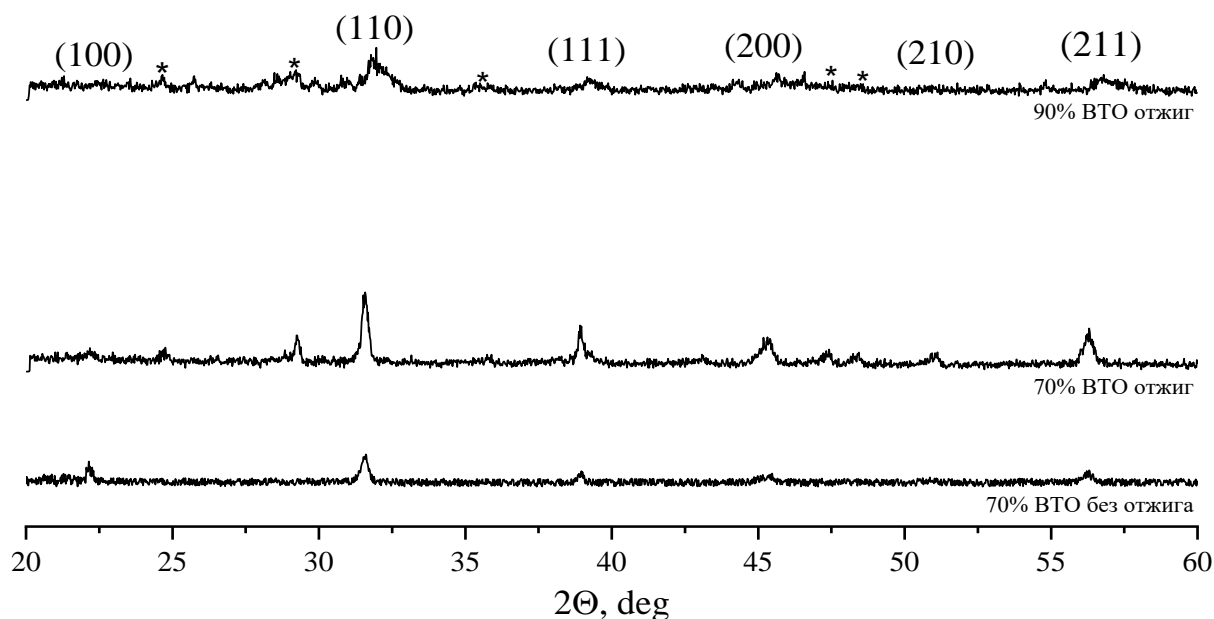


Рисунок 2. Дифрактограммы стеклокерамических образцов до и после отжига в кислороде

Микрофотографии позволяют оценить изменения морфологии поверхности стеклокерамических образцов в результате отжига. Данные SEM показывают, что отжиг делает зерна KFS более светлыми по цвету. Анализ интегрального распределения зерен KFS по размерам, проведенный методом обработки изображений с использованием программы ImageJ, указывает на незначительное уменьшение размера зерен фазы KFS после отжига до 1-8 мкм. Распределение зерен фазы ВТО становится более равномерным после отжига, а сама фаза становится мелкодисперсной с размерами зерен 0,2-1 мкм.

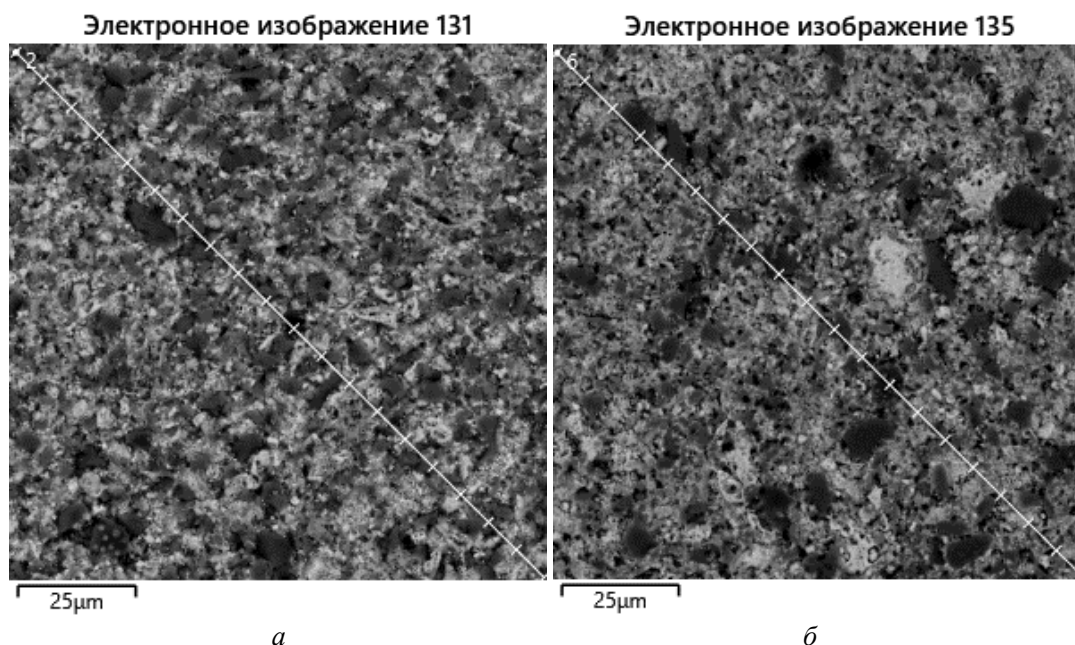


Рисунок 3. Данные SEM композита, содержащего 70 % ВТО и 30 % KFS до (а) и после отжига (б) в кислороде

Результаты энергодисперсионного анализа композита до и после отжига, усредненные по 20 точкам на площади 100x100 мкм, представлены в таблице 1. Данные EDS указывают на то, что элементный состав композита приблизительно соответствует составу порошка-предшественника ВТО/KFS, с учетом точности анализа EDS, и что в композите отсутствуют примесные элементы. Другие исследованные композиты демонстрируют те же тенденции в элементном составе.

Таблица 1. Средние значения содержания элементов в композите 70 % BTO / 30 % KFS до и после отжига в кислороде

Стадия	O at. %	K at. %	Fe at. %	Si at. %	Ba at. %	Ti at. %	Общ. %
До отжига	60,2	3,1	4,4	11,4	10	10,8	100
После отжига	60,3	4,4	7,0	12,4	8,2	7,7	100

На рис. 4 представлена зависимость управляемости сегнетоэлектрических композитов C_{\max}/C_{\min} от напряженности управляющего поля для образцов до и после отжига. Отметим, что композиты составов 70% BTO и 90% BTO проявляют близкую нелинейность после отжига в кислородной среде при существенно различной концентрации нелинейного диэлектрика в композите. Высокотемпературная обработка в кислороде оказывает различное влияние на химический состав исследуемых образцов (соотношение BaTiO_3 и полтитанатов бария), что и определяет их электрические свойства.

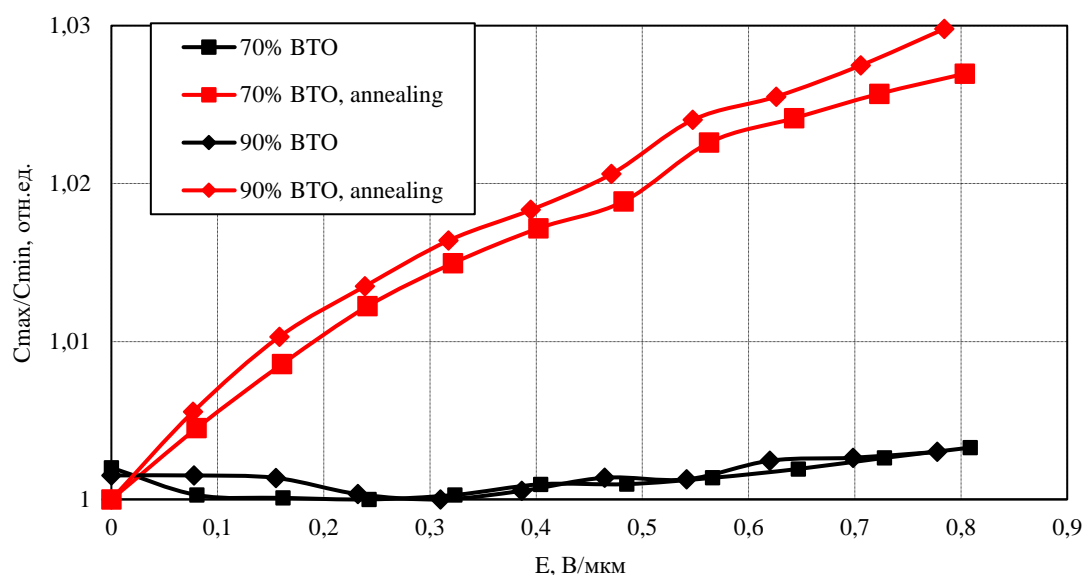


Рисунок 4. Управляемость образцов до отжига (черные кривые) и после отжига (красные кривые) для конденсаторов с различным содержанием BTO

Обсуждение. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы представляют собой смесь KFeSi стекла, сегнетоэлектрического BaTiO_3 и диэлектрических полтитанатов бария; соотношение последних определяет электрические свойства композитов. В зависимости от содержания титаната бария, исследуемые образцы демонстрируют диэлектрическую проницаемость от 50 до 270 при уровне диэлектрических потерь 0,1-0,02.

Для исследуемых образцов, подверженных отжигу, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и рост управляемости на 10-25% при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в два раза.

Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава 70 масс% BTO/30 масс% KFS, демонстрирующий минимальные значения пористости и максимальные значения микротвердости. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25% с 200 до 250, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в два раза с 0,06 до 0,03 в результате отжига в кислородной среде.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-01024-21-02 от 29.09.2021 (проект FSEE-2021-0014), при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-07-00600

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Borderon, C.; Ginestar, S.; Gundel, H. W.; Haskou, A.; Nadaud, K.; Renoud, R.; Sharaiha, A. Design and Development of a tunable ferroelectric microwave surface mounted device. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.* – Sept. 2020, vol. 67, iss. 9, pp. 1733 – 1737. doi: 10.1109/TUFFC.2020.2986227
2. Huitema L. et al. Frequency tunable antennas based on innovative materials. IEEE International Conference on Computational Electromagnetics (ICCEM). Kumamoto, Japan, 8-10 March 2017. pp. 28-30. doi: 10.1109/COMPEM.2017.7912722
3. Crunteanu A. et al. Characterization and Performance Analysis of BST-Based Ferroelectric Varactors in the Millimeter-Wave Domain. *Crystals* – 2021, vol. 11, iss. 3, pp. 277. doi: 10.3390/cryst11030277
4. Nguyen, Q. M.; Anthony, T. K.; Zaghloul, A. I. Free-Space-Impedance-Matched composite dielectric metamaterial with high refractive index. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* – 2019, vol. 18, iss. 12, pp. 2751-2755. doi: 10.1109/LAWP.2019.2951122
5. Hao, Xihong. "A review on the dielectric materials for high energy-storage application." *Journal of Advanced Dielectrics* – Sept. 2020. vol. 67. iss. 9. pp. 1733 – 1737. doi: 10.1142/S2010135X13300016
6. Yao Z. et al. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances. *Advanced Materials*. – 2017, vol. 29, iss. 20, pp. 1601727. doi: 10.1002/adma.201601727
7. Qi H., Zuo R. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–NaNbO₃ with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency. *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019, vol. 7, iss. 8, pp. 3971-3978. doi: 10.1039/C8TA12232F
8. Zheng D. et al. Novel BiFeO₃–BaTiO₃–Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ lead-free relaxor ferroelectric ceramics for energy-storage capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015, vol. 98, iss. 9, pp. 2692-2695. doi: 10.1111/jace.13737
9. Nenasheva, E. A., Kartenko, N. F., Gaidamaka, I. M., Redozubov, S. S., Kozyrev, A. B., & Kanareykin, A. D. Low permittivity ferroelectric composite ceramics for tunable applications. *Ferroelectrics* – 2017, vol. 506, iss. 1, pp. 174-183. doi: 10.1080/00150193.2017.1282761
10. Kozyrev, A. B., Kanareykin, A. D., Nenasheva, E. A., Osadchy, V. N., & Kosmin, D. M. Observation of an anomalous correlation between permittivity and tunability of a doped (Ba,Sr)TiO₃ ferroelectric ceramic developed for microwave applications. *Applied Physics Letters* – 2009, vol. 95, iss. 1, pp. 012908. doi: 10.1063/1.3168650
11. He Z. et al. Microstructures and dielectric tunable properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃–MgO–Mg₃B₂O₆ composite ceramics. *Ceramics International*. – 2015, vol. 41, iss. 5, pp. 6286-6292. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.053
12. Mahmoud A. E., Moeen S., Gerges M. K. Enhancing the tunability properties of pure (Ba,Sr)TiO₃ lead-free ferroelectric by polar nanoregion contributions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021, vol. 32, iss. 10, pp. 13248-13260. doi: 10.1007/s10854-021-05879-6
13. Nenasheva a E. A. et al. High-Frequency Characteristics of (Ba,Sr)TiO₃ Tunable Ceramics with Various Additives Intended for Accelerator Physics. *Integrated Ferroelectrics*. – 2005, vol. 70, iss. 1, pp. 107-113. doi: 10.1080/10584580490895275
14. Ma X. et al. The abnormal increase of tunability in ferroelectric-dielectric composite ceramics and its origin. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018, vol. 739, pp. 755-763. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.279
15. Zhang M. et al. The effect of transition metal oxides on the tunability and microwave dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃–BaWO₄ composite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. – 2011, vol. 128, iss. 3, pp. 525-529. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.043