

Матеріали з високою діелектричною проникністю на основі спонтанно поляризованих систем, літєвих провідників і оксидів перехідних металів

А.Г. Білоус, О.І. В'юнов, О.З. Янчевський, Л.Л. Коваленко, Т.О. Плутенко,
Ю.Д. Ступін

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
м. Київ

Матеріали з високою діелектричною проникністю ($\epsilon > 1000$) і високою термостійкістю електрофізичних властивостей привертають велику увагу через можливість їх використання на практиці в електроніці, для вирішення питань мікромініатюризації, розробки пристроїв для зберігання енергії, в гібридних транспортних засобах. Як правило, такі матеріали розробляють на основі сегнетоелектричних твердих розчинів [1, 2], які в області температури фазового переходу мають високі значення діелектричної проникності ($\epsilon > 1000$) в широкому частотному діапазоні і часто характеризуються значною температурною нестабільністю властивостей.

Ще одним потенційно цікавим класом матеріалів, в яких можна очікувати отримання високих значень проникності в низькочастотному діапазоні, є іонні провідники, зокрема, літєві провідники. В таких матеріалах проявляється релаксаційна поляризація за рахунок наявності іонів з високою мобільністю [3, 4].

Також високі значення діелектричної проникності на низьких частотах можливі за рахунок використання комбінації ефектів спонтанної поляризації (сегнетоелектрики) і поляризаційних ефектів, пов'язаних з наявністю інтерфейсів, наприклад, в легованому донорами BaTiO_3 [5–7]. Інтерфейси будь-якого типу можуть генерувати надзвичайно високі ефективні величини діелектричної проникності (ϵ_{ef}), тому що вони є аналогами плоских

конденсаторів в об'ємі матеріалу з надзвичайно малою товщиною [8]. Подібні ефекти спостерігаються в складних оксидах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, які містять перехідні метали [9]. Такі матеріали є перспективними для розробки на їх основі систем збереження енергії [10] й для такого їх застосування необхідно використовувати блокуючі електроди [11].

Потрібно зазначити, що в залежності від технічного використання, до властивостей матеріалів (величина діелектричної проникності, діелектричні втрати $\text{tg } \delta$, температурний коефіцієнт діелектричної проникності $\text{TK}\epsilon$) висуваються різні вимоги. Тому, в даному дослідженні розроблялися матеріали з високою величиною діелектричної проникності ($\epsilon > 1000$) на основі різних груп оксидних систем, які кристалізуються в структурі перовскіту:

- на основі спонтанно поляризованих систем $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$;
- на основі літій-провідних оксидних систем $(\text{La},\text{Li},\text{Na})\text{TiO}_3$;
- на основі складних оксидів перехідних металів $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

1. Матеріали з високою величиною діелектричної проникності на основі спонтанно поляризованих систем

1.1. $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$

Високе значення величини діелектричної проникності при кімнатній температурі в твердих розчинів на основі титанату барію BaTiO_3 зумовлене наявністю сегнетоелектричних властивостей. При підвищенні температури у BaTiO_3 відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід, який супроводжується зникненням спонтанної поляризації та підвищенням симетрії кристала (рис. 1).

Структурний тип перовскіту ABO_3 на прикладі BaTiO_3 характеризується тривимірним каркасом з октаедрів TiO_6 , де атоми Ti знаходяться в центрі октаедра з 6 атомів O . Киснево-титанові октаедри з'єднуються один з одним

вершинами. У порожнинах між октаедрами розташовуються великі катіони барію.

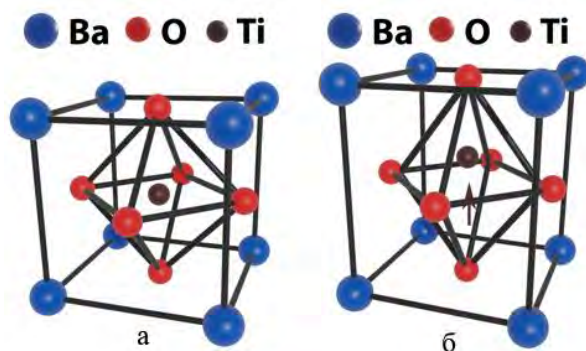


Рис. 1. Структура перовскіту BaTiO_3 : а – кубічна параелектрична фаза ($P_s=0$), б – тетрагональна сегнетоелектрична фаза ($P_s \neq 0$). P_s -спонтанна поляризація.

В титанаті барію перехід з сегнетоелектричного в параелектричний стан (температура Кюрі, T_C) відбувається при 120°C . Проте в твердих розчинах заміщення $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ фазовий перехід розмивається і відбувається зміщення T_C в область нижчих температур [12, 13]. При цьому значення діелектричної проникності твердого розчину при кімнатній температурі підвищується до 5000–8000 [14].

Синтез твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ проводили методом твердофазних реакцій. Вихідними реагентами для синтезу були карбонат барію, оксиди стануму та титану кваліфікації «ос. ч». Для пониження температури спікання та утворення дрібнозернистої структури «ядро-оболонка» керамічних зразків додатково вводили 2 мас. % легко-плавкої домішки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (AST) та 0.5 мас. % оксиду мангану.

Згідно результатам рентгенофазових досліджень, у діапазоні температур $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ утворюються проміжні фази орто- (Ba_2TiO_4) і тетратитанату барію (BaTi_4O_9). При температурах 1000°C виявлено сліди фаз оксиду титану, орто- і тетратитанату барію, а інтенсивність рефлексів титанату барію збільшується. При $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ спостерігається фаза оксиду олова. Тільки при температурах

1100 °C і вище фіксується зсув положення рефлексів титанату барію, що вказує на утворення твердого розчину $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$. В діапазоні температур 1100–1400 °C утворюється однофазний твердий розчин титанату-станату барію. Домішка AST ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ в співвідношенні 1:1:0.5) дозволяє керувати температурою спікання кераміки на основі BaTiO_3 [15].

При спіканні керамічних зразків на основі твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ в атмосфері повітря при високих температурах (>1400 °C) спостерігаються процеси часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) і збільшення середньої величини зерен. Це призводить до збільшення діелектричних втрат, а також релаксаційного вкладу в величину діелектричної проникності. Запобігти процесу часткового відновлення Ti^{3+} , зокрема, на границях зерен, можна шляхом додаткового введення в кераміку домішок оксидів перехідних 3d-елементів, наприклад, оксиду мангану, які сегрегують на поверхні зерен і утворюють структуру «ядро-оболонка» [16].

Дослідження діелектричних характеристик (ϵ та $\text{tg } \delta$) в діапазоні температур 20–70 °C твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ (рис.2) показали, що при підвищенні вмісту стануму спостерігається зміщення положення максимуму ϵ_{max} в напрямку кімнатної температури (від 40 °C до 20 °C) з одночасним підвищенням значення ϵ_{max} (від 4500 до 6500).

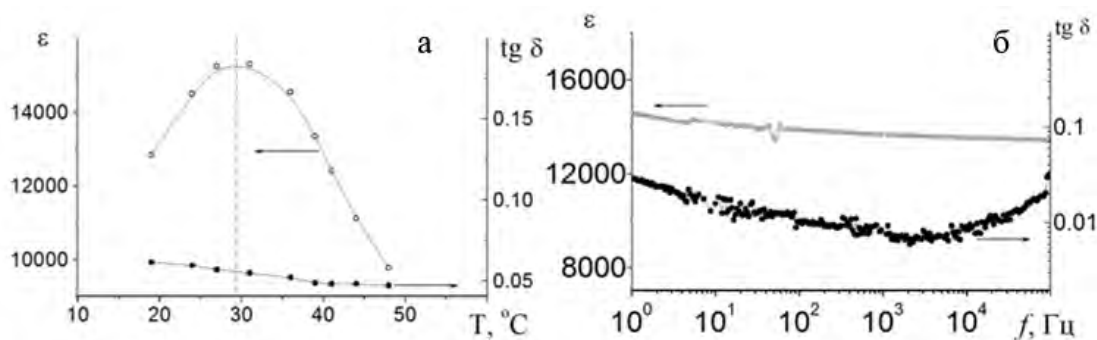


Рис. 2. Температурна (на частоті 1 МГц) (а) та частотна залежності ϵ та $\text{tg } \delta$ кераміки $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.89}\text{Sn}_{0.11})\text{O}_3$ з домішками оксиду мангану та AST (б). $T_{\text{спік.}} = 1100$ °C.

Як видно з рис. 2а, при додатковому введенні оксиду мангану та домішки AST в твердий розчин $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ кераміка характеризується великими значеннями діелектричної проникності при кімнатній температурі ($\epsilon_{20^\circ\text{C}} \sim 13000$). Величина діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ в досліджуваній температурній області $20\text{--}70^\circ\text{C}$ практично не змінюється та знаходиться в межах $0.007\text{--}0.05$ (на частоті 1 МГц). Дослідження діелектричних параметрів (ϵ та $\text{tg } \delta$) кераміки $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ показали відсутність значної дисперсії діелектричних параметрів в широкому діапазоні частот $1\text{--}10^5\text{ Гц}$ (рис. 2б). Покращення діелектричних характеристик (високі значення ϵ , низькі втрати $\text{tg } \delta$ та незначна частотна дисперсія ϵ і $\text{tg } \delta$) кераміки на основі твердого розчину $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ з домішками AST та оксиду мангану пов'язане з утворенням дрібнозернистої структури типу «ядро-оболонка» вже при температурі спікання матеріалу 1100°C [17].

1.2. $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$

Часткове заміщення іонів Ba^{2+} на іони Y^{3+} в підгратці А в структурному типі перовскіту ABO_3 призводить до того, що спостерігається частковий перехід іонів Ti^{4+} в Ti^{3+} в підгратці В. Це обумовлює виникнення напівпровідникових властивостей додатково до спонтанно поляризованого стану.

Напівпровідниковий титанат барію $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ було синтезовано методом твердофазних реакцій, як вихідні реагенти використовували карбонат барію BaCO_3 та оксиди титану TiO_2 та ітрію Y_2O_3 кваліфікації «ос. ч».

Для визначення проміжних фаз, які утворюються при синтезі методом твердофазних реакцій напівпровідникового $((\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3)$ титанату барію, проводили ізотермічну термообробку порошків в інтервалі температур $600\text{--}1100^\circ\text{C}$. Проміжними фазами при синтезі були ортотитанат барію $(\text{Ba}_2\text{TiO}_4)$ і тетратитанат барію $(\text{BaTi}_4\text{O}_9)$ [18]. Після термообробки при 1100°C зразки були однофазними. Спікання кераміки проводили при 1360°C в атмосфері повітря.

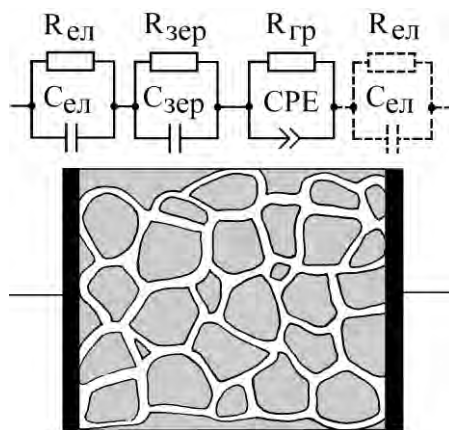


Рис. 3. Еквівалентні схеми та схематичне зображення мікроструктури напівпровідникової кераміки. $C_{ел}$, $R_{ел}$, $R_{зер}$, $C_{зер}$, $R_{гр}$, $C_{ГР}$ – опір і ємність електродів, об'єму та границь зерен відповідно.

На рис. 3 наведено еквівалентну схему і схематичне зображення мікроструктури напівпровідникової кераміки на основі титанату барію. Керамічні зразки напівпровідникового титанату барію характеризуються розмірами зерен ~ 35 мкм. Мікроструктура напівпровідникового титанату складається з наступних елементів: об'єм зерна має напівпровідниковий характер, а границі зерен – діелектричний, що призводить до утворення ємності на кожній діелектричній границі. Крім того, в запираючому електроді (Ag електрод) на границі електрод–напівпровідник утворюється додаткова ємність.

На рис. 4 подані розраховані величини ефективної діелектричної проникності та діелектричних втрат (ϵ' , $\text{tg } \delta$) зразків діелектричного (BaTiO_3) та напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn) титанату барію зі срібними (запираючими) та алюмінієвими (омічними) електродами.

Діелектрична проникність напівпровідникового ($(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004\%$ мол. Mn) титанату барію зі срібними електродами (рис. 4а, крива 2) практично не змінюється в широкому частотному діапазоні (до 10^4 Гц). У той час як при застосуванні омічних контактів ефективна діелектрична проникність у напівпровідниковому титанаті барію різко змінюється (рис. 4а, крива 1). Таку відмінність частотних залежностей діелектричної проникності можна пояснити додатковою ємністю, яка з'являється на границі метал–напівпровідник, коли

електродом є срібло (запираючий електрод). На практиці важливим є відсутність змін діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні. Варто зазначити, що при використанні запираючих (срібних) контактів, при яких діелектрична проникність слабо змінюється, спостерігається відносно низький рівень діелектричних втрат порівняно з омичними контактами, що також важливо.

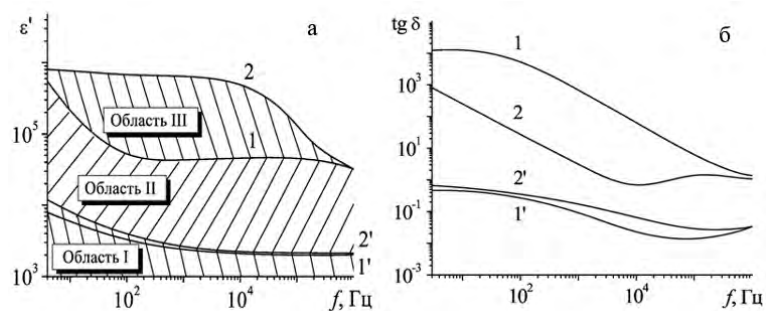


Рис. 4. Діелектрична проникність ϵ' (а) та втрати $\operatorname{tg} \delta$ (б) зразків напівпровідникового $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3 + 0.004$ мол. % Mn (1, 2) та діелектричного титанату барію (1', 2') з Al (омичними) (1, 1') та Ag (запираючими) (2, 2') електродами.

Стрибова провідність та інтерфейси на границях зерен дають суттєвий вклад в діелектричну проникність (рис. 4а, область II). Їх вклади розрізняли за розрахованими значеннями для об'єму зерен та границь зерен. Результати розрахунків показали, що вклад інтерфейсів на границях зерен значно більший. Вклад інтерфейсу на границях метал–напівпровідник для напівпровідникового титанату барію зі срібними електродами (рис. 4а, область III) забезпечує постійне значення ϵ у широкому інтервалі частот (рис. 4а, крива 2). З рис. 4, а також з розрахунків за еквівалентними схемами видно, що за величиною вкладу в діелектричну проникність механізми в порядку зменшення вкладу змінюються в наступній послідовності: інтерфейс на границях зерен, стрибова провідність, електродний інтерфейс (для запираючого Ag електрода) і сегнетоелектрична поляризація. Також, незалежно від електродів, спостерігається дисперсія діелектричної проникності в широкому частотному інтервалі.

2. Матеріали з високою величиною діелектричної проникності на основі літійпровідних оксидних систем

Для створення конденсаторних матеріалів з високими значеннями діелектричної проникності можливим є використання явища зміщення рухливих йонів при дії зовнішнього поля.

Кристалічна структура перовскіту літійпровідних матеріалів показана на рис. 5.

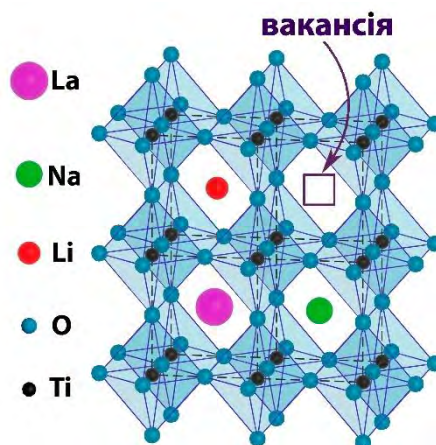
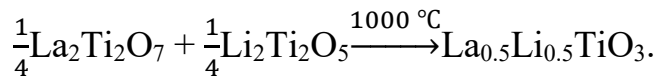


Рис. 5. Структура дефектного перовскіту $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$.

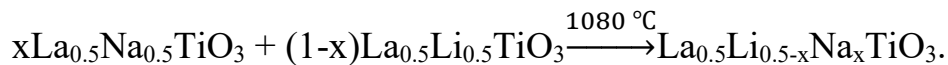
Стабілізація структури дефектного перовскіту $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ обумовлено статистичним розподілом катіонів (La^{3+} , Li^+) та вакансій ($\square$) в підгратці А. Кисневі октаедри утворюють провідні канали (рис. 5), вздовж яких можуть переміщатися іони Li^+ , що вносить вклад в поляризацію або в іонну провідність. Останнє залежить від того, як будуть рухатися іони літію. Зміщення іонів літію на короткі відстані дає вклад в поляризацію, в той час як переміщення іонів між електродами дає вклад в іонну провідність.

У роботі [19] було вивчено діелектричні властивості літій-провідних керамічних матеріалів на основі перовскіту $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$. Як вихідні реагенти використовували карбонати Li_2CO_3 , Na_2CO_3 та оксиди La_2O_3 , TiO_2 кваліфікації «о.с.ч».

Результати РФА показали, що утворення перовскітної фази у зразку $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0$) відбувається при температурі вище 1000°C в результаті реакції між $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$:



Тоді як однофазний твердий розчин $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.3$) утворюється при температурі вище 1080°C за реакцією:



Проміжними фазами при утворенні натрій-вмісної кераміки є Na_4TiO_4 , $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.

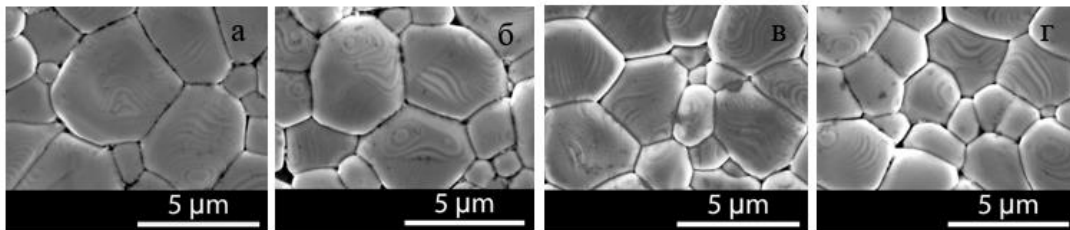


Рис. 6. Мікрофотографії зразків системи $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ при $x = 0.1$ (а), 0.2 (б), 0.3 (в), 0.4 (г).

Знайдено, що розмір зерна кераміки в твердих розчинах $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ зменшується з 4.7 до 3 мкм для $x = 0.1$ та 0.4 відповідно (рис. 6). Це може бути пов'язано з частковою сегрегацією іонів Na^+ біля границь зерен та зменшенням їх рухливості при ущільненні кераміки.

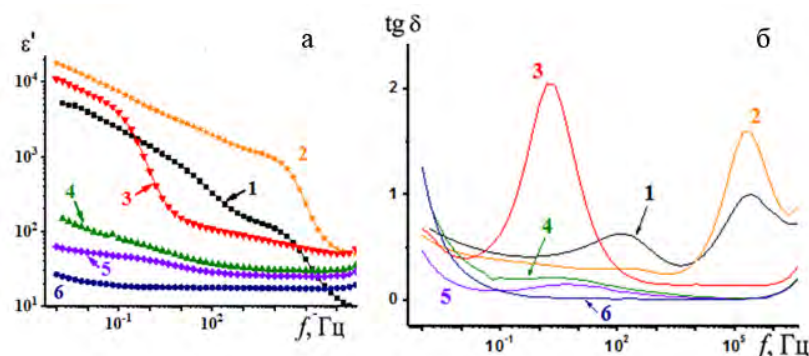


Рис.7. Діелектрична константа (а) і тангенс діелектричних втрат (б) системи $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

На рис. 7 показані частотні залежності діелектричної константи (рис. 7а) і тангенсу кута діелектричних втрат (рис. 7б) при кімнатній температурі. Показано, що зразки $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ (де $x = 0, 0.1$) мають високі значення $\epsilon' > 10^4$ на низьких частотах ($f \leq 10$ Гц). При подальшому збільшенні концентрації натрію в системі $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$), максимальне значення діелектричної константи зменшується. Зразок $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.4}\text{Na}_{0.1}\text{TiO}_3$ має максимальне значення діелектричної константи в системі $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$. Цей факт можна пояснити двома конкуруючими процесами, пов'язаними з рухом іонів літію. Діелектрична константа залежить від кількості носіїв заряду, які можуть зміщуватися, і відстані, на яку вони можуть зміщуватися. З одного боку, збільшення концентрації натрію призводить до збільшення об'єму елементарної комірки. При цьому збільшується розмір «пляшкової шийки» (вузького місця, що утворене 4 прилеглими кисневими октаедрами, які обмежує рух іонів літію) і збільшується мобільність іонів Li в $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$). З іншого боку, іони літію, які розташовані на гранях підгратки А структури перовскіту, заміщуються іонами натрію, які розташовуються в центрах кисневих октаедрів. Вакансії літію в підгратці А заповнюються іонами натрію, що призводить до зниження рухливості іонів літію в системі $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$). Таким чином, два різні процеси, а саме збільшення рухливості іонів літію за рахунок збільшення розміру «пляшкової шийки» та одночасне зменшення рухливості іонів літію за рахунок зменшення кількості вакансій літію, призводять до максимального значення діелектричної константи у керамічному зразку $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.4}\text{Na}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4500$ при 1 МГц).

3. Матеріали з високою діелектричною проникністю на основі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

В оксидних матеріалах, які включають перехідні елементи, можуть виникати високі значення діелектричної проникності за рахунок утворення

ємностей внутрішніх бар'єрних шарів, що пов'язано з наявністю провідних зерен та непровідних границь зерен [20], а також існуванням просторового заряду біля електродів [21]. Катіонні та аніонні заміщення можуть впливати на властивості зерен і границь зерен. Нами вперше було проведено дослідження впливу заміщення іонів титану та кисню іонами алюмінію та фтору відповідно [22].

Кристалічна структура перовскіту $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) є об'ємно-центрованою з чотирма формульними одиницями типу ATiO_3 на елементарну комірку (де А – Са або Cu). Подвійна елементарна комірка з 40 атомів показана на рис. 8.

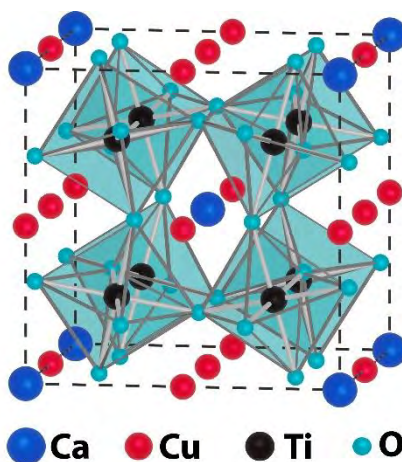
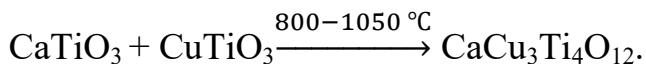


Рис. 8. Структура перовскіту $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Було показано, що структура перовскіту $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ утворюється коли як вихідні реагенти використовували CaCO_3 (ч. д. а.), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ч. д. а.) і TiO_2 (ос. ч.) [23]. Температура синтезу ССТО становила 1050°C при тривалості 2 год.

РФА показав утворення однофазного ССТО (вміст вільного $\text{CuO} \leq 1$ мол. %) при температурі 1050°C . Починаючи з температур $800 - 900^\circ\text{C}$ утворюється титанат кальцію CaTiO_3 , а також титанат купруму CuTiO_3 , які здатні взаємодіяти між собою з утворенням $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Однак внаслідок високої активності проміжної сполуки CaO , під час розкладання CaCO_3 у вузькому інтервалі температур має місце утворення небажаної стійкої пірохлорної фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Показано, що використання попередньо синтезованих CuTiO_3 і CaTiO_3 дає можливість уникнути утворення небажаних проміжних фаз при синтезі

ССТО. Тому на завершальному етапі здійснювали синтез ССТО при 1000 °С, поєднуючи CaTiO_3 та CuTiO_3 у мольному співвідношенні 1:3 за реакцією:



Спінання керамічних зразків ССТО було проведено в інтервалі температур 1140 – 1180 °С при тривалості 2 год.

У роботі [22] було визначено вплив на діелектричні властивості кераміки ССТО заміщення іонів титану та кисню іонами алюмінію та фтору відповідно. Тверді розчини $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x}\text{F}_y$ були синтезовані аналогічно описаному вище методу твердофазних реакцій, як вихідні реагенти були використані $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ кваліфікації «ч. д. а.» та TiO_2 і CaF_2 кваліфікації «ос. ч.».

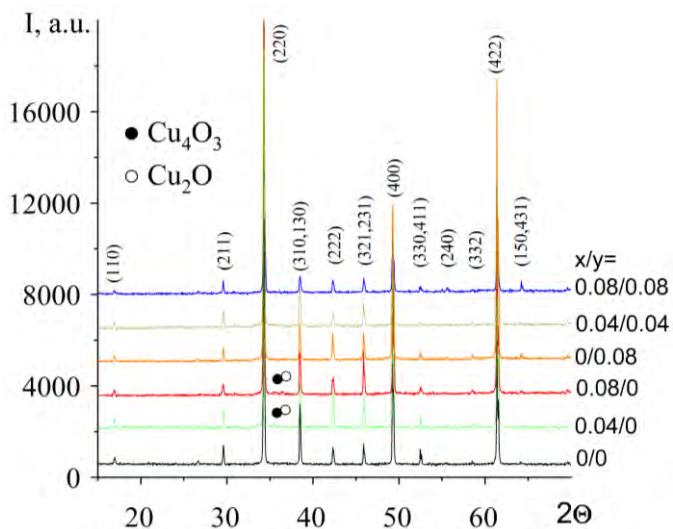


Рис. 9. Спектри РФА керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0.5x-y}\text{F}_y$, синтезованих при 1100 °С протягом 10 годин.

Дані РФА на рис. 9 показують, що синтезовані зразки кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0.5x-y}\text{F}_y$ містять сліди додаткових фаз, які утворюються на границях зерен за рахунок сегрегації та окиснення купруму під час спінання. Заміна $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ у ССТО відбувається лише на стадії синтезу при 700–750 °С, коли хімічно інертний Al_2O_3 реагує з CuO , утворюючи проміжну сполуку CuAl_2O_4 [24].

Дослідження мікроструктури кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x-y}\text{F}_y$ показали, що середній розмір керамічного зерна становить 1–2 мкм при $x/y = 0/0$; 3–5 мкм при $x/y = 0.08/0$. Бімодальна структура з дрібними (2–3 мкм) і великими (8–12 мкм) зернами спостерігається при $x/y = 0/0.08$. Найбільші зерна 100–150 мкм спостерігаються при $x/y = 0.08/0.08$. Одночасне введення алюмінію та фтору призводить до аномального росту зерна, що свідчить про синергетичний ефект. Причиною аномального росту зерна в кераміці $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x-y}\text{F}_y$ може бути наявність рідкої фази на границях зерен [25]. Сегрегація купруму на границі зерна з утворенням низькоплавкої евтектики підтверджується зменшенням об'єму елементарної комірки для зразка з $x/y = 0.08/0.08$.

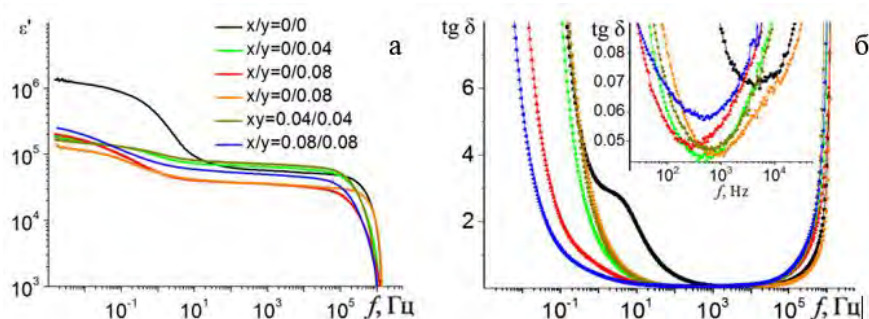


Рис. 10. Частотні залежності ϵ' (а) і $\text{tg } \delta$ (б) при кімнатній температурі керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x-y}\text{F}_y$, синтезованих при температурі 1100 °С протягом 10 годин.

На рис. 10 показані частотні залежності ϵ' і $\text{tg } \delta$ при кімнатній температурі кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x-y}\text{F}_y$. Усі зразки мають високе значення діелектричної проникності $\epsilon' > 30000$ в широкому діапазоні частот (рис. 10 а). Значення ϵ' збільшується лише при одночасному легуванні Al^{3+} та F^- , коли $x/y = 0.04/0.04$ (рис. 10а). На наднизьких частотах у відносно вузькому діапазоні частот $7.5 \times 10^2 \div 3 \times 10^4$ Гц (рис. 10 б) спостерігаються високі значення $\epsilon' (> 10^6)$ і низькі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \leq 1.5$). Спостерігається низькочастотна релаксація, ймовірно, через внесок міжфазної поляризації електрично неоднорідних фаз. Незважаючи на збільшення щільності кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x-y}\text{F}_y$ зі збільшенням часу спікання з 10 год до 12 год, її

діелектрична константа зменшується, а діелектричні втрати збільшуються. Це може бути пов'язано з втратами купруму та, відповідно, зменшенням кількості зерен Cu^{1+} та Ti^{3+} у зернах. Керамічний зразок в системі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x}\text{F}_y$ з $x/y = 0.04/0.04$ має найкраще поєднання діелектричних характеристик: $\epsilon' \approx 72000$ (1 кГц) і $\text{tg } \delta \approx 0.047$, в той час як зразок з $x/y = 0.04/0$ має найменші діелектричні втрати ($\text{tg } \delta \approx 0.044$).

ВИСНОВКИ

Таким чином, було розроблено три типи матеріалів з високою діелектричною проникністю ($\epsilon > 1000$), яка проявляється в широкому температурному та частотному інтервалах на основі складних оксидів спонтанно поляризованих систем; літійпровідних систем, а також на основі на основі оксидів перехідних металів.

В діелектричній кераміці $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ дослідження діелектричних параметрів (ϵ та $\text{tg } \delta$) показали відсутність значної дисперсії діелектричних параметрів в широкому діапазоні частот $1 - 10^5$ Гц (рис. 2б). Кераміка $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, отримана при 1100°C в області кімнатних температур характеризується великими значеннями діелектричної проникності $\epsilon \sim 13000 - 16000$ і низькими діелектричними втратами $\text{tg } \delta \sim 0.05 - 0.06$ (на частоті 1 МГц). Знайдено, що в напівпровідниковій кераміці $(\text{Ba},\text{Y})\text{TiO}_3$ при використанні запираючих (срібних) контактів діелектрична проникність слабо змінюється з частотою і спостерігається низький рівень діелектричних втрат порівняно з омічними контактами.

Показано, що в синтезованих твердих розчинах системи $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ зразки, де $x = 0$ і 0.1 , мають високі значення $\epsilon' > 10^4$ на низьких частотах ($f \leq 10$ Гц). Недоліком таких матеріалів є зниження значення діелектричної константи з ростом частоти.

Знайдено, що керамічний зразок $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0.5x}\text{F}_y$ з $x/y = 0.04/0.04$ після спікання протягом 10 год характеризується діелектричними параметрами:

$\varepsilon' \approx 71000$ (1 кГц) і $\text{tg } \delta \approx 0.047$. Окреме введення алюмінію ($x/y = 0.04/0$) або фтору ($x/y = 0/0.08$) в кераміку ССТО значно зменшує діелектричні втрати (до $\text{tg } \delta \approx 0.044$). Перевагами даного типу матеріалу є широкий частотний інтервал існування високого значення діелектричної константи та відносно низькі діелектричні втрати.

Синтезовані матеріали можуть бути основою при розробці керамічних конденсаторів з високими питомими характеристиками.

Література:

1. В'юнов О. І., Решитько Б. А., Давиденко Н. В. Синтез і властивості конденсаторних матеріалів з колосальною величиною діелектричної проникності на основі складних перовскитів. *Український хімічний журнал*. 2018. Т. 84, № 5. С. 13—22.
2. Luo B., Wang X., Tian E., Song H., Zhao Q. Giant permittivity and low dielectric loss of Fe doped BaTiO₃ ceramics: Experimental and first-principles calculations. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38, № 4. P. 1562—1568.
3. Белоус А. Г., Бутко В. И., Новицкая Г. Н. Электропроводность перовскитов La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃. *Український фізичний журнал*. 1986. Т. 31, № 4. С. 576—581.
4. Белоус А. Г., Новицкая Г. Н., Полянецкая С. В. Исследование сложных оксидов состава La_{2/3-x}M_{3x}TiO₃. *Известия АН СССР, сер Неорг. материалы*. 1987. Т. 23, № 3. С. 470—472.
5. Fujimoto M., Kingery W. D. Microstructures of SrTiO₃ internal boundary layer capacitors during and after processing and resultant electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. V. 68, № 4. С. 169—173.
6. Yang C. F. Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by CuO addition. *Japanese journal of applied physics*. 1996. V. 35, №. 3R. P. 1806.
7. Moulson A. J., Herbert J. M. Electroceramics. Materials, properties, applications. Chapman and Hall. New York, 1990. 464 p.
8. Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A.V. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Physical Review B*. 2002.V. 66, №. 5. P. 052105.
9. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *Europ. Phys. J. Special Topics*. 2009. V. 180, №.1. P. 61—89.
10. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*. 2008. V. 7, №. 11. P. 845—854.

11. Ross J. Macdonald. Impedance Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York, 1987. 368 p.
12. V'yunov O., Reshytko B., Belous A., Kovalenko L. Contribution of nanointerfaces to colossal permittivity of doped Ba(Ti,Sn)O₃ ceramics. *Applied Nanoscience*. 2018. V. 9, № 5. P. 767—773.
13. Mascot M., Fasquelle D., Carru J.-C. Very high tunability of BaSn_xTi_{1-x}O₃ ferroelectric thin films deposited by sol-gel. *Functional Materials Letters*. 2011. V. 4, № 1. P. 49—52.
14. Bilous A., V'yunov O., Kovalenko L. (Ba,Y)(Ti,Zr,Sn)O₃-based PTCR materials. *Ferroelectrics*. 2001. V.254, № 1. P. 91—99.
15. Belous A. G., Yanchevskii O. Z., V'yunov O. I. The effect of Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ additives on properties of semiconductive BaTiO₃. *Ukrainian Chemistry Journal*. 1995. V. 61, № 1. P. 13—16.
16. V'yunov O. I., Kovalenko L. L., Belous A. G. The effect of isovalent substitutions and dopants of 3d-metals on the properties of ferroelectrics-semiconductors. *Condens. Matter Phys*. 2003. V. 6, № 2. P. 213—220.
17. V'yunov O. I., Kovalenko L. L., Bilous A. G. Synthesis and Investigation of Barium Titanate Stannate Solid Solution. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 2019. V. 85, № 12. P. 75—83.
18. В'юнов О. І., Решитько Б. А., Білоус А. Г. Синтез і властивості напівпровідникового BaTiO₃ з колосальною величиною діелектричної проникності. *Украинский химический журнал*. 2017. Т. 83, № 7. С. 42—50.
19. V'yunov O. I., Plutenko T. O., Shymko H. Y., Fedorchuk O. P., Belous A. G. Synthesis and dielectric properties of ceramic based on lanthanum lithium sodium titanate. *Solid State Communications*. – Submitted.
20. He L., Neaton J. B., Cohen M. H., Vanderbilt D., Homes C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65, I. 21. P. 214112.

21. Deng G., Yamada T., Muralt P. Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91, I. 20. P. 202903.
22. Yanchevskyi O. Z., V'yunov O. I., Belous A. G., Kovalenko L. L. Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics doped with aluminum and fluorine. *RSD Advances*. Submitted.
23. В'юнов О. І.; Кончус Б. А.; Янчевський О. З.; Білоус А. Г. Синтез, властивості $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з колосальною величиною діелектричної проникності. *Укр. хім. журн.* 2019. Т.85, №6. Р. 77—86.
24. Wolff N., Klimm D., Siche D. Thermodynamic investigations on the growth of CuAlO_2 delafossite crystals. *J. Solid State Chem.* 2018. V. 258. P. 495—500.
25. Kang S.-J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. Elsevier Butterworth-Heinemann. Oxford, 2004. 265 p.