

УДК 537.226

Т. А. Шичкова<sup>1</sup>, Г. К. Савчук<sup>2</sup>, А. К. Летко<sup>3</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет<sup>3</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению**МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ  
НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ ТИПА  $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$** 

В данной работе исследованы микроструктура и диэлектрические свойства керамик на основе перовскитов вида  $A(B'_nB''_m)O_3$ , где в  $A$  позиции находятся двухвалентные катионы  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , а в позицию  $B$  введены разновалентные катионы ( $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ), взятые в соотношениях, необходимых для образования твердых растворов со структурой перовскита. Установлено, что средний размер зерен керамик составляет 2–5 мкм, а плотность достигает 95% и выше. Получено, что при введении в  $B$ -подрешетку комплексных перовскитов ионов  $Sm^{3+}$  значения тангенса угла диэлектрических потерь монотонно возрастают с повышением температуры, что указывает на то, что потери обусловлены в основном электропроводностью. Установлено, что составы, содержащие Sr, Sm и Ta, наиболее перспективны в качестве основы для разработки новых технических материалов высокостабильных групп с диэлектрической проницаемостью порядка 13–14.

**Ключевые слова:** микроструктура, спекание, микроволновая диэлектрическая керамика, комплексные перовскиты, диэлектрические свойства.

Т. А. Shitchkova<sup>1</sup>, G. K. Sauchuk<sup>2</sup>, A. K. Letko<sup>3</sup><sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Belarusian National Technical University<sup>3</sup>Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy  
of Sciences of Belarus**MICROSTRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF DIELECTRICS  
ON THE BASIS OF PEROVSKITES OF TYPE  $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$** 

In this work the microstructure and dielectric properties of ceramics based on perovskites of the form  $A(B'_nB''_m)O_3$  were investigated, where the divalent cations  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  are in the  $A$  position, and mixed-valent cations ( $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ) are introduced into the  $B$  position taken in the ratios necessary for the formation of solid solutions with perovskite structure. It is established that the average grain size of ceramics is 2–5  $\mu m$ , and the density is 95% and higher. It was found that with the introduction of complex  $Sm^{3+}$  perovskites into the  $B$  sublattice, the value of the tangent of dielectric loss increases monotonically with increasing temperature, which indicates that the losses are mainly due to electrical conductivity. It has been established that compositions with Sr, Sm and Ta are the most promising as the basis for the development of new technical materials of highly stable groups with a dielectric constant of about 13–14.

**Key words:** The microstructure, sintering, microwave dielectric ceramic, perovskite, dielectric properties.

**Введение.** В настоящее время интенсивное развитие мобильных коммуникаций нуждается в новых материалах микроволнового диапазона, более совершенных элементах и устройствах на их основе, таких как полосно-пропускающие фильтры, резонаторы, осцилляторы и др. Это стимулирует дальнейшие исследования по созданию новых материалов с определенным набором свойств, которые обладают высокой термостабильностью.

Новые поколения систем и устройств СВЧ диапазона должны иметь минимальное потребление энергии и обладать узкой частотной из-

бирательностью, что определяется высокой добротностью ( $Q$ ) используемого для изготовления диэлектрика. Малые потери и высокая стабильность диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в СВЧ-устройствах – это параметры, которые зависят от характеристик используемого для их изготовления керамического диэлектрического материала. Вклад диэлектрических потерь в общие потери устройств является доминирующим на частотах порядка 1 МГц, поэтому именно на этих частотах определяются значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) керамик. Общими требованиями, которые

предъявляются для керамических СВЧ-материалов, являются широкий диапазон значений диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) с близким к нулю температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости (ТК $\epsilon$ ) и малые диэлектрические потери, приводящие к высоким значениям добротности ( $Qf \sim 1/\text{tg}\delta$ ). Материалы для СВЧ-техники наряду с перечисленными требованиями должны обладать высокой стабильностью диэлектрических свойств в диапазоне рабочих температур.

Известно, что высокими значениями добротности и приемлемыми для СВЧ диапазона значениями других диэлектрических параметров обладают комплексы перовскиты вида  $A(B'_n B''_m)O_3$  [1–4]. Например, керамика  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  имеет значение  $Qf \sim 43\,000$  ГГц [4].

**Основная часть.** Целью данной работы являлось исследование условий получения и физических свойств керамик с высокой термостойкостью диэлектрических свойств на основе перовскитов вида  $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$ , где  $A \equiv Ba, Sr, Ca, R \equiv Nd, Sm, B \equiv Nb, Ta$ .

В качестве объектов исследования использовались образцы керамических материалов, полученных на основе твердых растворов состава  $A(R_{1/2}B_{1/2})O_3$  со структурой перовскита, где в  $A$  позиции находились двухвалентные катионы, а в позицию  $B$  входили разовалентные катионы ( $Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$ ). При этом в зависимости от валентности катионов  $R$  и  $B$  их соотношение сохраняло электронейтральность ячейки. Образцы керамических материалов для исследования были получены в лаборатории «Электронная керамика» НПП по материаловедению НАН Беларуси по двухстадийной керамической технологии: синтез, затем спекание [5].

Исходными материалами для синтеза порошков комплексных перовскитов являлись:  $CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3, Sm_2O_3, Nd_2O_3, Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  высокой чистоты. Навески порошков соответствовали стехиометрии выбранных для исследования составов. Смешивание порошков и мокрый помол проводились в этиловом спирте, после чего смеси синтезировались методом твердофазных реакций при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Синтезированные порошки после добавления связки перетирались и прессовались в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание осуществлялось при температурах  $1320\text{--}1490^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Фазовый состав, как синтезированных порошков перовскитов вида  $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$ , так и полученных после спекания керамик, осуществлялся с помощью рентгенофазового анализа. Наблюдение морфологии поверхности и определение размеров зерен и пористости исследуемых керамик производилось с помощью

растрового электронного микроскопа марки LEO фирмы «Карл Цейсс». Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц осуществлялись при комнатной температуре на анализаторе импеданса Agilent E4991A. Температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  измерялись на той же частоте в интервале температур от  $-30^\circ\text{C}$  до  $+300^\circ\text{C}$  по стандартной методике [5] с помощью моста E7-8.

Исследования по изучению условий получения керамических образцов показали, что синтезированные составы спекаются в плотные (плотность 95% и выше) керамические образцы при температурах в интервале  $1450\text{--}1490^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

Размеры зерен и пористость керамик в зависимости от состава

Состав	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Размер зерен, мкм
$Ba(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	2,5–6
$Sr(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	1–2,5
$Ca(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1480	2–6
$Ca(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	1–3
$Sr(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	0,5–5,5
$Ba(Sm_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	1450	3–4,5
$Sr(Sm_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	1490	1,5–4

Размеры зерен и пористость образцов, оцененные по микрофотографиям SEM (рис. 1–2), представлены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показал, что средний размер зерен увеличивается при росте ионного радиуса катиона в  $A$  подрешетке.

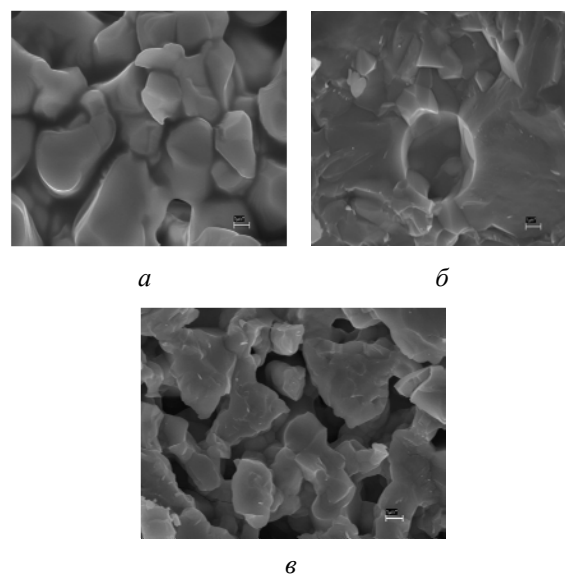


Рис. 1. Вид зернистой структуры керамик состава  $A(Nd_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ , где в позициях  $A$ :  
а – Ba; б – Sr; в – Ca

При этом, как показали микроструктурные исследования, зерна керамик  $\text{Ca}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  (рис. 1, в) и  $\text{Ca}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  (рис. 2, в) агломерированы. Это говорит о том, что в керамиках, содержащих кальций, в процессе спекания возникает сильная межзеренная связь.

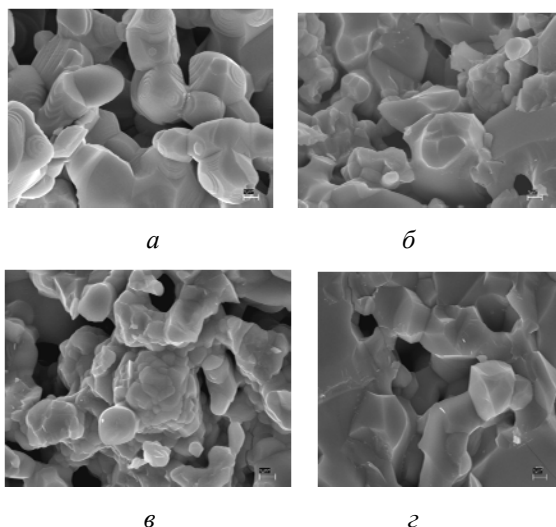


Рис. 2. Вид зернистой структуры керамик  $A(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ , где в позициях  $A$ :  
а – Ba; б – Sr; в – Ca; з –  $\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$

Фазовый анализ, проведенный с помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей (рис. 3), показал, что спеченные керамические образцы являлись однофазными и имели перовскитную кристаллическую структуру.

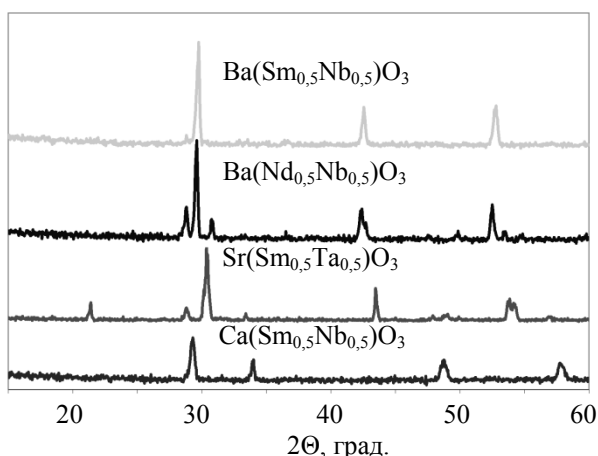


Рис. 3. Вид рентгенограмм керамик после спекания

Неполная идентичность рентгенограмм изучаемых керамик (рис. 3) обусловлена различием в размерах ионов в  $A$  подрешетке. Это приводит к изменению угла наклона октаэдров и, как следствие, к понижению симметрии кристаллической решетки.

В результате исследования диэлектрических свойств было установлено, что образцы

всех составов имеют низкие значения диэлектрических потерь (табл. 2, рис. 4–5). Особый интерес для практики представляют диэлектрики, у которых  $\text{tg}\delta < 10^{-4}$ .

Таблица 2  
Диэлектрические параметры керамик семейства комплексных перовскитов состава  $A(R_{0,5}B_{0,5})\text{O}_3$  (на частоте 1 МГц)

Состав	Температура спекания, °С	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$
$\text{Ba}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	51	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sr}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	38	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	47	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	29	$< 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	31,4	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	48	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$	1490	13	$< 10^{-4}$

Температурные измерения диэлектрической проницаемости показали высокую стабильность этой величины для всех изучаемых образцов в широком интервале температур – от +30°С до +300°С (рис. 4). Действительно, температурные зависимости величины  $\epsilon$  для всех образцов представляют собой прямые, параллельные или незначительно наклоненные к оси температур, что свидетельствует о высокой термостабильности относительной диэлектрической проницаемости соответствующих керамических материалов. Это особенно характерно для состава  $\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$ , для которого температурный коэффициент диэлектрической проницаемости практически равен нулю во всем рассматриваемом интервале температур (рис. 4). Установлено, что чем крупнее размеры зерен соответствующих керамик, тем выше значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

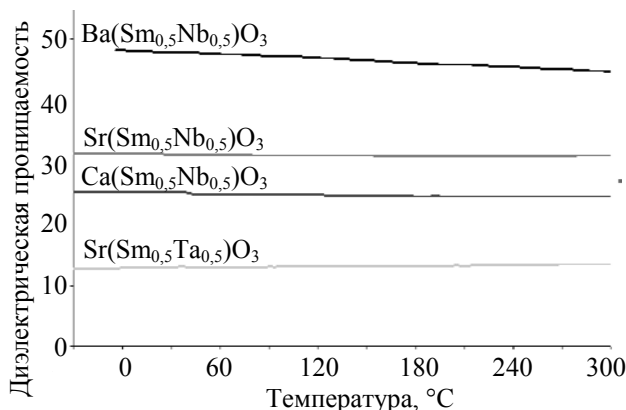


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик

Установлено, что введение Sm в  $B$ -подрешетку комплексных перовскитов приводит к тому, что температурные зависимости тангенса

угла диэлектрических потерь (рис. 5) приобретают монотонно возрастающий характер, который однако менее выражен для составов с Ва и Са в  $A$  позиции.

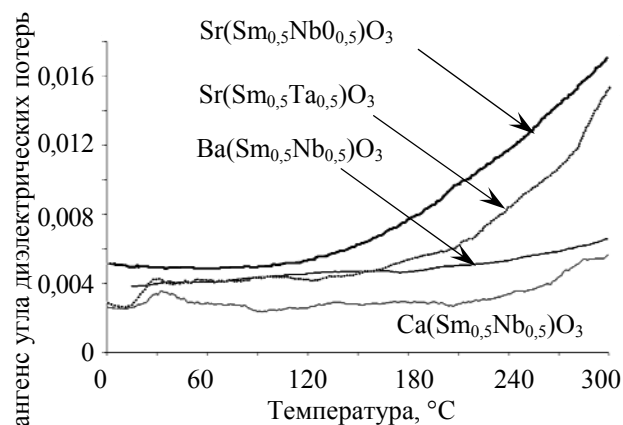


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь керамик

Такое поведение величины  $\text{tg}\delta$  имеет место в диэлектриках, где потери в основном обусловлены электропроводностью, а не релаксационными процессами, которые либо отсутствуют, либо их роль незначительна.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований получен ряд новых керамических диэлектрических материалов на основе твердых растворов состава  $A(R_{0,5}B_{0,5})O_3$  со структурой перовскита, содержащих редкоземельные ионы в  $B$ -позициях. Показано, что керамики обладают очень низкими значениями диэлектрических потерь, высокой термостабильностью диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Такие особенности параметров исследованных диэлектрических материалов делают их перспективными с точки зрения практического использования в СВЧ устройствах различного назначения.

### Литература

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of  $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ceramic // *Phys. Status Solidi (a)*. 2010. Vol. 207. P. 1232–1239.
2. Structural and electrical properties of lead free ceramic:  $Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  / Amar Nathla K. [et al.] // *Advances in Materials Research*. 2013. Vol. 2, no. 2. P. 119–131.
3. Ротенберг Б. А., Рубинштейн О. В., Штельмах С. В. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики  $Ba[Ti_{1-x}](Ln_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$  // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 8. С. 921–928.
4. Yong J. W., Xiang M. C. Microwave dielectric characteristics of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  ceramics sintered at low-temperatures // *Materials and Engineering*. 2003. Vol. B100. P. 244–247.
5. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.

### References

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of  $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ceramic. *Phys. Status Solidi (a)*, 2010, vol. 207, pp. 1232–1239.
2. Amar Nathla K., Prasad K., Chandra K. P., Kulkarni A. R. Structural and electrical properties of lead free ceramic:  $Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ . *Advances in Materials Research*, 2013, vol. 2, no. 2, pp. 119–131.
3. Rotenberg B. A., Rubenshteyn O. V., Stel'makh S. V. Microstructure and dielectric properties of ceramics  $Ba[Ti_{1-x}](Ln_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$ . *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2014, vol. 50, no. 8, pp. 921–928 (In Russian).
4. Yong J. W., Xiang M. C. Microwave dielectric characteristics of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  ceramics sintered at low-temperatures. *Materials and Engineering*, 2003, vol. B100, pp. 244–247.
5. Akimov A. I., Savchuk G. K. *Keramicheskiye materialy (dielektricheskiye, p'yezoelektricheskiye, sverkhprovodyashchiye): usloviya polucheniya, struktura, svoystva* [Ceramic materials (dielectric, piezoelectric, superconducting): conditions of production, structure, properties]. Minsk, Belarusian State University Publ., 2012. 256 p.

### Информация об авторах

**Шичкова Татьяна Александровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shi17@list.ru

**Савчук Галина Казимировна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: galya159@rambler.ru

**Летко Анжелика Константиновна** – научный сотрудник лаборатории электронной керамики. Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: letko@physics.by

#### **Information about the authors**

**Shitchkova Tatiana Aleksandrovna** – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shi17@list.ru

**Sauchuk Galina Kazimirovna** – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galya159@rambler.ru

**Letko Anzhelika Konstantinovna** – Researcher, the Laboratory of Electronical Ceramics, Scientific and Practical Materials. Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: letko@physics.by

*Поступила 11.04.2019*