

# МИКРОСТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BST КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННОЙ МАГНИЕМ

Шут В.Н.

*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь.  
shut@vitebsk.by*

## Введение

Керамика на основе твердых растворов титаната бария–стронция ( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , BST) является одним из наиболее широко исследуемых объектов в области сегнетоэлектрического материаловедения. Высокие диэлектрические характеристики таких материалов и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое использование в элементах памяти, конденсаторах, технике СВЧ [1]. Для модификации свойств BST керамики (адаптации к конкретным приложениям) используют различные примеси. Двухвалентные ионы, такие как  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  широко используются в качестве добавок для замены ионов Ba в решетке  $BaTiO_3$  [2,3]. С другой стороны, четырехвалентные ионы, такие как  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$  и  $Sn^{4+}$  заменяют ионы Ti в решетке  $BaTiO_3$ . Указанные допанты относятся к изовалентным примесям. Влияние разно-валентных примесей на электрические свойства сильно зависит от положения, которое они занимают в структуре перовскита  $BaTiO_3$ . Воздействие многих (3-d, 4-d и 5-d) элементов, которые могут выступать в качестве разно-валентных примесей для соединений на основе  $BaTiO_3$ , было исследовано [4,5]. Здесь важную роль играет различие валентности между примесями и заменяемыми ионами. Заменяемое положение в кристаллической решетке, главным образом, зависит от ионного радиуса примеси. Отношение Ba/Ti в исходных материалах, также имеет важное значение для занимаемой позиции примеси в решетке  $BaTiO_3$ .

В ряде работ сообщалось, что легирование BST соединением магний приводит к значительному смещению точки Кюри в сторону низких температур, размытию фазового перехода, уменьшению тангенса потерь. Однако, приведенные в различных литературных источниках величины отмеченных изменений свойств заметно отличаются [6,7]. Целью данной работы являлось исследование микроструктуры и диэлектрических свойств легированной магнием BST керамики, полученной по толстопленочной технологии.

## Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для приготовления образцов использовались порошки титаната бария, полученный методом химического осаждения (содержание основных компонентов 99.81%; средний размер первичных кристаллитов 250 нм; соотношение Ba/Ti = 0.998; содержание свободного BaO – 0.48 %). Стехиометрический титанат стронция синтезировали из  $SrCO_3$ , и  $TiO_2$  по стандартной методике при 1100°C в течении 1 часа. Порошки титаната бария и титаната стронция смешивали сухим способом с использованием циркониевых мелюющих тел в соотношении  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ . Магний вводился в форме водного раствора. Для этого использовались водные растворы магния азотнокислого 6-водного  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Молярная концентрация примеси магния составляла 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0. С целью снижения температуры спекания в шихту вводили 0.1 мол.% Mn.

Из шихты готовили шликер путем перемешивания с поливинилбутиралем и необходимыми пластификаторами и затем отщипывали керамические пленки толщиной 28.5 мкм. Однородные структуры (с фиксированной концентрацией магния) собирались из пленок одинакового состава; прессовалось по 5 пленок. Из пакетов вырубались заготовки размером 5.5×4.0 мм. Полученные заготовки спекались при 1320–1360°C в течение получаса на воздухе. Скорость нагрева составляла 500 К/час. Микроструктуру спеченных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения MIRA

(TESCAN). Диэлектрические измерения проводились с помощью универсального LCR моста Е7-8 на частоте 1 кГц. Для электрофизических измерений на поверхности керамики наносились серебряные электроды.

### Результаты и их обсуждение

Микроструктура образцов  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ , легированная магнием приведена на рисунке 1. Все образцы имеют однородную мелкокристаллическую структуру. Полученные нами результаты существенно отличаются от литературных данных по материалам аналогичного состава [6]. Так сообщалось, что средний размер зерна не легированных образцов  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  составляет 7 мкм. При введении 0.5 мол % магния микроструктура укрупняется, а при дальнейшей повышении концентрации Mg рост зерен затормаживается.

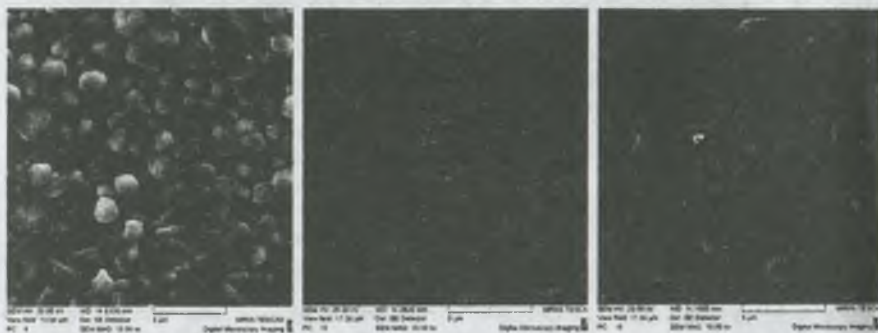
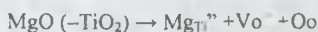


Рис. 1. Микроструктура керамики  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3:Mg$ ; содержание магния 0, 1.0, 2.0 мол.%

Отличие наших результатов, по-видимому, обусловлено двумя факторами. Во-первых, мы использовали более низкие температуры спекания. Второй фактор заключается в особенностях толстопленочной технологии. Как отмечалось, для получения пленок используется большое количество полимерных наполнителей (до 40 %), которые выгорают при спекании. Поэтому контакт между частицами керамики значительно меньший, чем в случае использования классической технологии. Соответственно массоперенос при спекании толстопленочных материалов замедляется, способствуя формированию мелкозернистой структуры.

Результаты исследований диэлектрических свойств образцов  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3:Mg$  приведены на рисунках 2, 3. Диэлектрические характеристики также значительно отличаются от свойств материалов систематизированных в [6]. В. Su and T W Burton сообщали, что температура Кюри быстро уменьшается с увеличением содержания магния:  $T_C = 70^\circ C$  для  $C_{Mg} = 0$  мол.%,  $T_C = 20^\circ C$  для  $C_{Mg} = 1.0$  мол.%,  $T_C = -25^\circ C$  для  $C_{Mg} = 2.0$  мол.%. Дальнейшее увеличение концентрации Mg не влияет на точку Кюри. В нашем случае температура фазового перехода смещается до  $T_C = 55^\circ C$  при  $C_{Mg} = 1.0$  мол.% и дальше наблюдается стабилизация точки Кюри. Указанные особенности могут быть вызваны следующими факторами. Ионный радиус магния составляет 0.65 Å, что близко к ионному радиусу титана – 0.68 Å. Поэтому Mg обычно замещает в решетке В позицию Ti, а для сохранения электронной нейтральности в перовскитной решетке одновременно генерируются заряженные кислородные вакансии:



Присутствие ионов магния и заряженных вакансий приводит к локальной деформации элементарных ячеек и, соответственно, уменьшению температуры Кюри. Если же Mg оказывается на позиции Ba, то кислородные вакансии не генерируются, что нивелирует

эффект допирования. В наших экспериментах использовались исходные порошки, с избытком титана. Это уменьшает вероятность расположения ионов магния в В подрешетке.

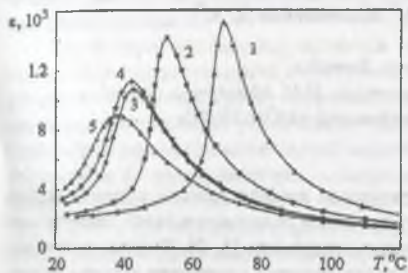


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mg}$  при различной концентрации магния: 1 – 0 мол.%; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0 мол.%

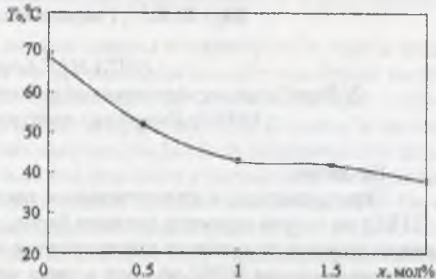


Рис. 3. Изменение температуры Кюри керамики  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mg}$  в зависимости от концентрации магния

### Заключение

Исследованы микроструктуры и диэлектрических свойств легированной магнием BST керамики, полученной по толстопленочной технологии. Показано, что температура фазового перехода смещается до  $T_C = 55^\circ\text{C}$  при  $C_{\text{Mg}} = 1.0$  мол.%. При дальнейшем увеличении содержания Mg имеет место стабилизация точки Кюри, наблюдается размытие фазового перехода. Такое поведение обусловлено наличием избытка титана в исходных порошках, что уменьшает вероятность расположения ионов магния в В-подрешетке.

*Автор выражает благодарность коллегам В.Л. Трубловскому, С.В. Костомарову за помощь при проведении эксперимента.*

### Список литературы

1. A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, I. Venkatesh, N.J. Setter. *Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications*. J. Electroceram. 2003. V 11. P. 5–66.
2. V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko. *Compositionally Graded BST Ceramics Prepared by Tape Casting*. Ferroelectrics. 2009. V 386. P. 125–132.
3. P.-J. Wang, Z.-Q. Zeng, Z.-L. Gui and L.-T. Li. *Strontium-lead titanate ceramics with positive temperature coefficient of resistance*. Mater. Lett., 1997, 30, (4), 275–277.
4. J. J. Zhang, J. W. Zhai, M. W. Zhang, P. Qi, X. Yu, and X. Yao. *Structure–Dielectric Properties Relationship in Mg–Mn Co-Doped  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Tunable Microwave Composite Ceramics*. J. Phys. D: Appl. Phys., 42 [7] 075414–20 (2009).
5. V V Mitic, Z. S. Nikolic, V B. Pavlovic, V. Paunovic, M. Miljkovic, B. Jordovic, and L. Zivkovic. *Influence of Rare-Earth Dopants on Barium Titanate Ceramics Microstructure and Corresponding Electrical Properties*. J. Am. Ceram. Soc., 93 [1] 132–137 (2010).
6. B. Su and T. W. Button. *Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics*. J. Appl. Phys., Vol. 95, No. 3. P. 1382–1385.
7. W Cai, C. L. Fu, J. C. Gao, C. X. Zhao. *Dielectric properties and microstructure of Mg doped barium titanate ceramics*. Advances in Appl. Ceram. 2011. V 110, no 3. P. 181–185.