

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ С СУБМИКРОНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРНА

Шут В.Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л., Ильющенко Д.А.

*ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»  
Витебск, Беларусь.  
[shut@vitebsk.by](mailto:shut@vitebsk.by)*

## Введение

Титанат бария занимает особое место в группе перовскитных соединений состава  $ABO_3$ , играющих важную роль в современной электронике и электротехнике (конденсаторы, техника СВЧ и т. д.). На его основе может быть образовано большое количество твердых растворов с высокими электрофизическими и сегнетоэлектрическими характеристиками. Поэтому наряду с постоянным совершенствованием технологии изготовления керамических материалов, важным направлением модификации электрофизических характеристик рассматриваемых систем является их легирование различными изо- и гетеровалентными добавками по А- и В-позициям (как раздельное, так и совместное) [1, 2].

Среди легирующих добавок наиболее эффективными являются редкоземельные элементы. Установлено, что внедрение в решетку  $BaTiO_3$  гетеровалентных катионов в А- и В-позиции вызывает существенное изменение его электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  и других). Наиболее значительные практические результаты ( $\epsilon = 25 \cdot 10^4$  при удовлетворительном уровне диэлектрических потерь и другие) были достигнуты при легировании керамики  $BaTiO_3$  трехвалентными ионами лантана [3, 4]. Снижение температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик составляет при этом рекордное значение ( $\sim 24$  °C/at%) по сравнению с другими типами добавок.

Необходимость получения высокой емкости в малых объемах вызывает потребность в изготовлении поликристаллических сегнетоэлектрических слоев толщиной  $\sim 1$  мкм с высокой диэлектрической восприимчивостью. Так как по толщине слоя должно укладываться, по крайней мере, несколько зерен, то создание таких структур возможно лишь при использовании керамики с субмикронным размером зерна [5]. В то же время надежно установлено, что диэлектрическая проницаемость в «обычной» керамике на основе  $BaTiO_3$  возрастает с уменьшением размера зерна и достигает своего максимального значения ( $\epsilon = 10^4$ ) при  $d \approx 1$  мкм, а при дальнейшем уменьшении  $d$  резко снижается [6, 7]. Несовместимость двух указанных требований (высокая  $\epsilon$  и малый размер зерна) является сдерживающим фактором, ограничивающим использование сегнетоэлектрических керамических материалов.

В связи с этим представляют несомненный интерес интенсивно развиваемые в последние годы методы, основанные на так называемых «умных» («smart») режимах термообработки [8, 9], которые позволяют эффективно регулировать процессы уплотнения образцов и роста зерен. Среди этих методов двухступенчатый синтез (two-step sintering) получил наибольшее распространение из-за своей относительной простоты и технологичности. Данный способ заключается в быстром подъеме температуры до максимального значения, последующего охлаждения и выдержке при температурах, при которых скорость роста зерен не значительна. Целью данной работы являлось исследование легированной лантаном керамики  $BaTiO_3$  с субмикронным размером зерна, полученной с использованием двухступенчатого метода термообработки.

### Методика изготовления образцов

В качестве исходных компонентов для приготовления образцов стехиометрического состава  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  были использованы:

порошок титаната бария, полученный по методу Клабо [10].

оксид титана марки TORK;

лантана нитрат гексагидрат  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  марки ХЧ ТУ 6-09-4676-83.

Порошки титаната бария и оксида титана смешивали сухим способом с использованием циркониевых мелющих тел. Лантан вводился в форме водного раствора. Для осаждения нитрата лантана в суспензию вводили углеаммонийную соль. Из полученного порошка прессовали заготовки диаметром 17,0 мм толщиной 1,15 мм на твердосплавных пресс-формах при удельном давлении  $1200 \text{ кг/см}^2$ .

При спекании образцов использовался режим термообработки, представленный на рисунке 1. С целью получения мелкозернистой структуры проводился быстрый нагрев образцов ( $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ ) до  $1330 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем температура снижалась до  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Последующее спекание (в течение 5 ч) при данной температуре приводило к уплотнению образцов без существенного роста зерен. Конечная плотность керамики находилась на уровне 92 % от теоретической.

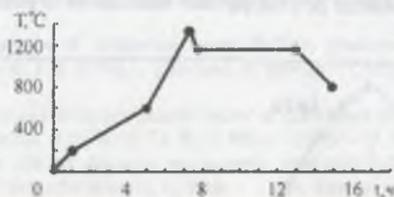


Рис. 1. Температурный режим спекания керамических образцов

### Результаты и их обсуждение

Микроструктура образцов  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  приведена на рисунке 2. Видно, что данный режим термообработки позволяет затормозить рост микроструктуры и удерживать размер зерна для состава  $x=0.025$  в пределах 200–400 нм (средний размер зерна  $d=300 \text{ нм}$ ). Керамика с содержанием лантана  $x=0.05$  характеризуется большим размером зерен 300–700 нм.

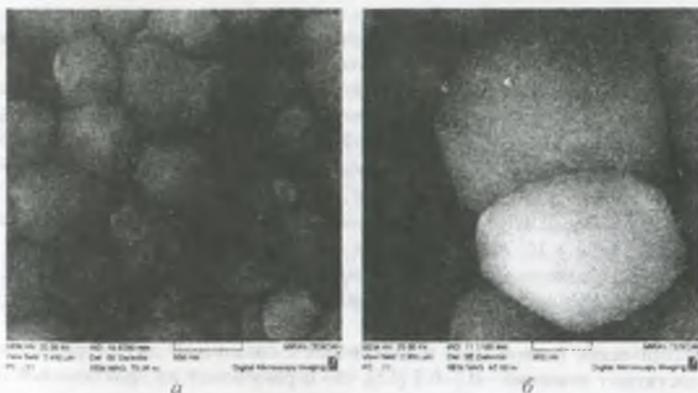


Рис. 2. Микроструктура керамики  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ : а)  $x = 0.025$ , б)  $x = 0.05$

Отметим, что параметры микроструктуры в значительной мере влияют на диэлектрические характеристики соединений на основе титаната бария. Обычно при уменьшении среднего размера зерен сегнетоэлектрические свойства материалов подавляются, что проявляется в уменьшении  $\epsilon_{\max}$ . Это объясняется размытием фазового перехода, размерными эффектами и возникновением значительных внутренних напряжений [11, 12]. Так в работе [3] отмечается, что для керамики титаната бария, легированной La, с размером зерна  $< 1$  мкм характерно понижение величины диэлектрической проницаемости (до  $\epsilon \approx 10^3$ ).

Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  для образцов с различным содержанием La, полученных по двухступенчатому методу, приведены на рис. 3. Температура фазового перехода уменьшалась с ростом концентрации лантана со скоростью  $\sim 25$  °C/at%, что несколько превышает литературные данные. Это превышение обусловлено внутренними напряжениями, приводящими к дополнительному сдвигу  $T_c$  в мелкокристаллических перовскитных структурах. Однако полученные нами результаты (по величине диэлектрической проницаемости) находятся в определенном противоречии со стандартным поведением диэлектрических характеристик сегнетокерамики. Несмотря на малый размер зерна, величина  $\epsilon$  изготовленных образцов имеет повышенное значение по сравнению с крупнозернистыми материалами, спеченными по стандартной технологии (с размером  $> 1$  мкм).

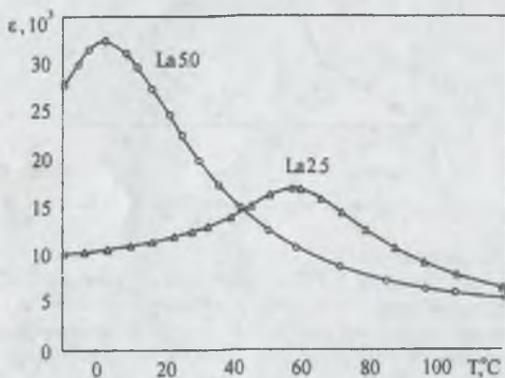


Рис. 3. Температурные зависимости  $\epsilon(T)$  для образцов с различным содержанием La

Причиной такого поведения, возможно, является то обстоятельство, что одновременно с проявлением в системе сегнетоэлектрической неустойчивости, в  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  проявляются эффекты, характерные для нанокерамик с «гигантской» диэлектрической проницаемостью ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  и других), связанные с процессами зарядовой релаксации на межфазных границах. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [13], в которой в керамике  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$  с размером зерна  $d=0.1-0.3$  мкм обнаружено аномально высокое значение  $\epsilon = 10^5-10^6$  в интервале от  $-100$  до  $+150$  °C, что ни в коей мере не может быть вызвано наличием в системе только сегнетоэлектрического фазового перехода. Физическая причина такого поведения керамики в настоящее время до конца не понятна.

Диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ) в материалах с гигантской диэлектрической проницаемостью достигают значений  $\sim 0.7-0.9$  [13], что ограничивает их практической применение. В нашем случае диэлектрические потери находились на удовлетворительном уровне ( $\text{tg}\delta \sim 0.05-0.1$ ).

## Заключение

С использованием двухступенчатого метода термообработки получена керамика титаната бария  $Ba_{1-x}La_xTiO_3$  ( $x = 0.025, 0.05$ ) с субмикронным размером зерна. Размер зерна составлял 200–400 нм (при  $x = 0.025$ ) и 300–700 нм (при  $x = 0.05$ ) соответственно. Температура фазового перехода уменьшалась с ростом концентрации лантана со скоростью  $\sim 25$  °C/at%. Несмотря на малый размер зерна, величина диэлектрической проницаемости изготовленных образцов имеет повышенное значение ( $\epsilon_{\max} \approx 17000$  для  $x=0.025$  и  $\epsilon_{\max} \approx 32000$  для  $x=0.05$ ) по сравнению с крупнозернистыми материалами, спеченными по стандартной технологии (с размером зерна  $> 1$  мкм). Диэлектрические потери находились на удовлетворительном уровне ( $\tan \delta \sim 0.05-0.1$ ).

## Список литературы

1. Lu, D.-Y. High-permittivity double rare-earth-doped barium titanate ceramics with diffuse phase transition / D.-Y. Lu, M. Toda, M. Sugano // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89, N 10. – P. 3112–3123.
2. Шут, В.Н. Градиентная керамика на основе твердых растворов  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  / В.Н. Шут, С.Р. Сырцов, В.Л. Трубловский, Б.А. Струков // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т 47, № 1. – С. 94–100.
3. Vijatović, M.M. Properties of lanthanum doped  $BaTiO_3$  produced from nanopowders / M.M. Vijatović, B.D. Stojanović, J.D. Bobić, T. Ramoska, P. Bowen // *Ceram. Internat.* – 2010. – V. 36, N 6. – P. 1817–1824.
4. Morrison, F.D. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics / F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86, N 11. – P. 6355–6366.
5. Fujii, I. Effect of grain size on dielectric nonlinearity in model  $BaTiO_3$ -based multilayer ceramic capacitors / I. Fujii, S. Trolier-McKinstry, C. Nies // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 94, N 1. – P. 194–199.
6. Buscaglia, M.T. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline  $BaTiO_3$  ceramics / M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, C. Galassi // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, N 6. – P. 064114–064123.
7. Fujii, I. Grain size effect on the dielectric nonlinearity of  $BaTiO_3$  ceramics / I. Fujii, M. Ugorek, S. Trolier-McKinstry // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107, N 10. – P. 104116–104116-6.
8. Polotai, A. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics / A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, A. Ragulya // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88, N 11. – P. 3008–3012.
9. Chen, I.-W. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / I.-W. Chen, X.-H. Wang // *Nature.* – 2000. – V. 404. – P. 168–171.
10. Шут, В.Н. Характеристики порошков титаната бария, полученных методами химического осаждения / В.Н. Шут, С.В. Костомаров. // *Материалы. технологии, инструменты.* – 2011. – Т 16, №4. – С. 35–40.
11. Lee, T. Hierarchical structure-ferroelectricity relationships of barium titanate particles / T. Lee, I.A. Aksay, // *Crystal Growth and Design.* – 2001. – V. 1, N 5. – P. 401–419.
12. Shut V.N., Compositionally graded BST ceramics prepared by tape casting / V.N. Shut, S.R. Syrtsov, V.L. Trublovsky, A.D. Poleyko, S.V. Kostomarov, L.P. Mastyko // *Ferroelectrics.* – 2009. – V. 386, N 1. – P. 125–132.
13. Valdez-Nava, Z. Colossal dielectric permittivity of  $BaTiO_3$ -based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering / Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.-Y. Chane-Ching // *J. Electroceram.* – 2009. – V. 22, N 1–3. – P. 238–244.