

УДК 546.431'824'814

Д.О.Дурилін, О.М.Суслов, С.О.Солопан, О.В.Овчар, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК І ПЛІВОК $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Методом золь-гель синтезовано нанорозмірні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) та вивчено хімічні перетворення, що при цьому відбуваються. На підкладках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ золь-гель методом одержано однофазні плівки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$; досліджено вплив концентрації гелю та кількості нанесених шарів на синтез плівок. На основі отриманих наночастинок спечено кераміку та показано можливість використання синтезованих матеріалів в якості нелінійних діелектриків.

ВСТУП. Розвиток сучасних систем бездротового зв'язку та радіолокації потребує застосування нових функціональних матеріалів із сукупністю високих електрофізичних властивостей у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні. НВЧ-діелектрики повинні поєднувати в собі низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta$) та високу діелектричну проникність (ϵ) [1]. Ще одна вимога — можливість керувати величиною НВЧ-діелектриків зовнішнім електричним полем. Для цього необхідні так звані нелінійні діелектричні матеріали з високою залежністю діелектричної проникності від величини прикладеного електричного поля. Нелінійні діелектрики насамперед необхідні при створенні електрокерованих варакторів, фазообертачів, ліній передач та інших пристроїв НВЧ-зв'язку [2].

Найчастіше в якості нелінійних діелектриків використовуються тверді розчини $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{-TiO}_3$ [2], для яких характерні високі значення відносного коефіцієнта нелінійності n_R . Проте застосування $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, особливо у плівковому вигляді, лімітовано високим значенням його $\text{tg}\delta$. Тому важливою проблемою залишається створення нових (особливо плівкових) матеріалів з низькою величиною діелектричних втрат поряд із збереженням високих значень ϵ та n_R .

Значний потенціал для створення нелінійних матеріалів саме із низькими втратами демонструють тверді розчини $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT), де $0.2 \leq x \leq 0.3$ [3, 4]. При синтезі матеріалів на основі BZT методом твердофазних реакцій в якості вихідних реагентів зазвичай використовують TiO_2 , ZrO_2 та BaCO_3 . У цьому випадку однофазний продукт утворюється при високій

температурі 1400—1450 °С [3–5]. У літературі також показана можливість одержання нанорозмірних порошків і плівок BZT при більш низькій температурі за допомогою золь-гель методів [5–7]. Проте інформація щодо процесів утворення твердих розчинів та фазових перетворень при золь-гель синтезі BZT у літературі практично відсутня.

Тому мета даної роботи — одержання наночастинок і плівок BZT золь-гель методом, вивчення процесів утворення цих твердих розчинів та фазових перетворень при їх синтезі, а також дослідження можливості використання отриманих матеріалів в якості нелінійних діелектриків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Нанокристалічні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{-Zr}_x\text{O}_3$ при $0.2 \leq x \leq 0.3$ одержували золь-гель методом. Для синтезу 0.1 моль (24.4 г) кінцевого продукту в полімерну матрицю, що складалась із змішаних між собою 4 моль етиленгліколю EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, ч.д.а) та 1 моль безводної лимонної кислоти СА ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$, ч.д.а), додавали 75 %-й розчин 2,4-пентандіонату титану в ізопропіловому спирті ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) та ретельно перемішували. В отриману суміш вводили відповідну мольну кількість водного розчину оксохлориду цирконію ZrOCl_2 (ос.ч.) та попередньо розчинений в оцтовій кислоті безводний BaCO_3 (ос.ч.). Одержаний таким чином розчин гомогенізували та нагрівали при температурі 135 ± 5 °С до появи в'язкого полімерного гелю жовтого кольору. Гель поступово нагрівали до 350 ± 10 °С, при цьому відбувалась полімеризація гелю з утворенням гумоподібної маси, яка зазнавала піролізу при

© Д.О.Дурилін, О.М.Суслов, С.О.Солопан, О.В.Овчар, А.Г.Білоус, 2013

температурі $350 \pm 10^\circ\text{C}$ (2 год). Отриманий продукт розтерли в агатовій ступці та прожарювали в тиглі з Al_2O_3 на повітрі при температурі до 1000°C (4 год). З одержаних порошків було виготовлено циліндричні зразки, що потім спікалися при температурі $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ впродовж 4 год.

Для одержання плівок твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) золь-гель методом використовували отриманий за вказаною вище методикою в'язкий гель. Плівки за допомогою установки SCI-20 (Novocontrol Technologies GmbH & Co) на швидкості 4800 об/хв наносили на попередньо підготовлені (витримка в суміші сірчаної кислоти та перекису водню протягом 12 год) підкладки полікристалічного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отримані плівки сушили при 150°C впродовж 1 год, після чого проводили їх термообробку в діапазоні температур $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ та витримували 1 год.

Одержані нанокристалічні порошки та плівки було ідентифіковано рентгенографічним методом за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення). Діелектричні характеристики (ϵ , $\text{tg}\delta$) вимірювали в широкому частотному діапазоні за допомогою імпедансометра PGSTAT-30 (Solartron).

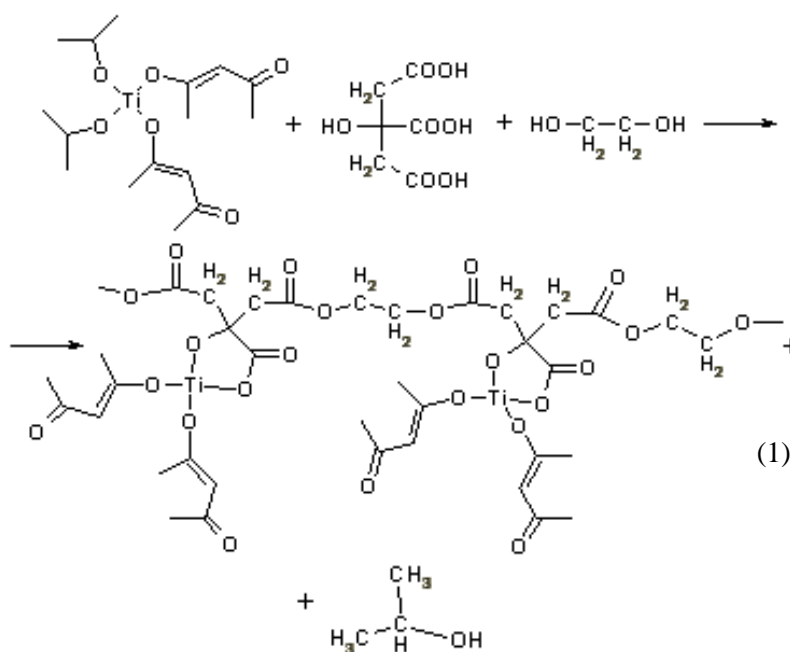
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $0.2 \leq x \leq 0.3$ синтезували за технологією [8, 9], вказаною на схемі (рис. 1). У відповідності до цієї схеми, при додаванні до суміші лимонної кислоти та етиленгліколю 75 %-го розчину 2,4-пентадїонату титану ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$) в ізопропіловому спирті суміш стає прозорою. Це свідчить про утворення стійкого хелатного комплексу Ti^{4+} з лимонною кислотою згідно з реакцією (1) [10].

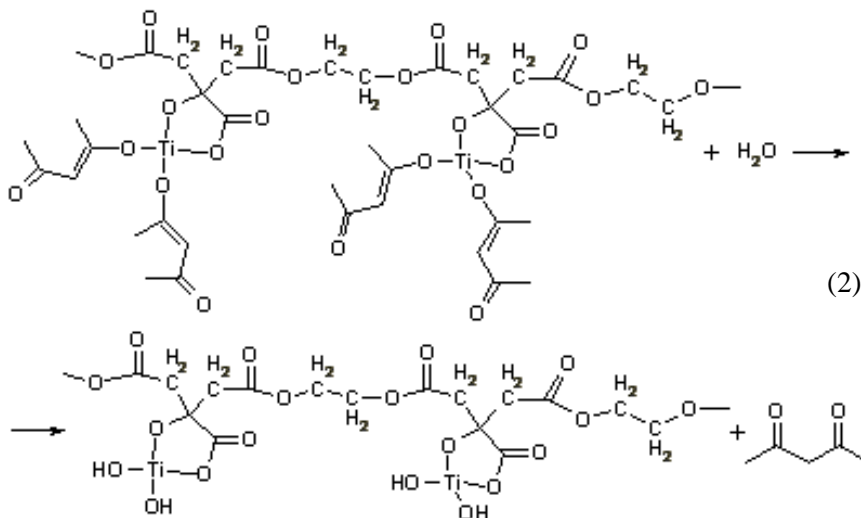
Під час додавання водного розчину оксохлориду цирконію (ZrOCl_2) до одержаної суміші спостерігається утворення комплексу Zr^{4+} за реакцією, подібною до попередньої. При цьому відбувається заміщення спиртових груп у координаційному оточенні комплексу Ti^{4+} гідроксогрупами, що вводяться в реакцію при додаванні водного розчину солі оксохлориду цирконію (реакція (2)) [11].

На наступному етапі при додаванні до розчину лимоннокислих солей титану та цирконію, розчиненого в оцтовій кислоті, карбонату барію відбувається утворення цитрату барію згідно з реакцією (3) [12].

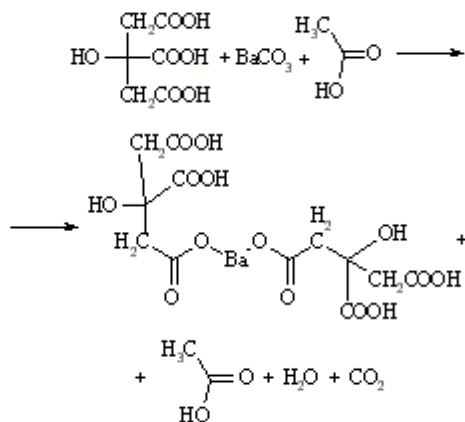


Рис. 1. Схема синтезу твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) золь-гель методом.





(2)



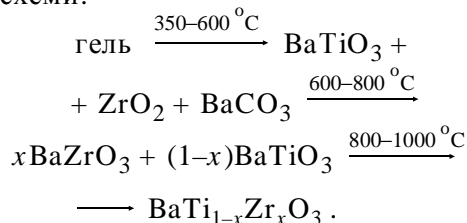
(3)

При перемішуванні отриманої суміші солей з етиленгліколем та нагріванні до температури 135 °С відбувається процес поліестерифікації комплексів лимонної кислоти та етиленгліколю відповідно до реакції (4), про що свідчить утворення в'язкого гелю світло-жовтого кольору [8].

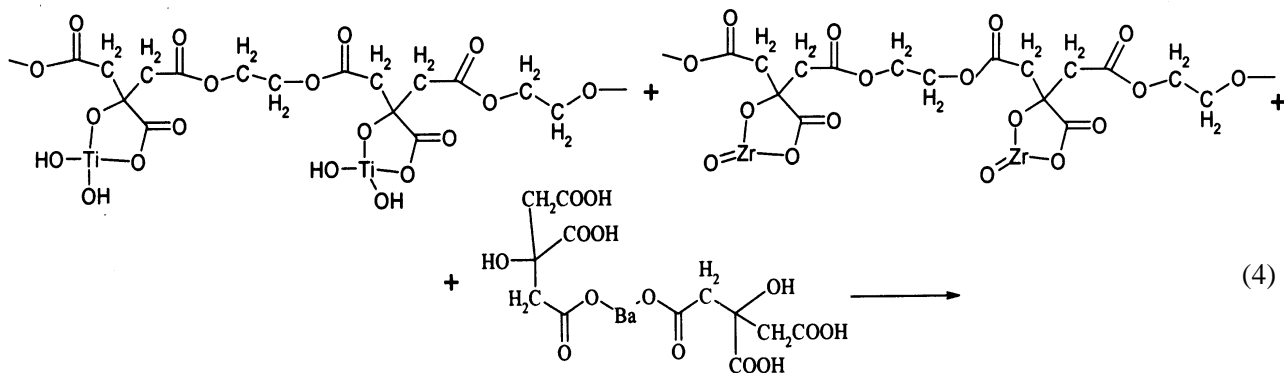
Після піролізу (350 °С) отриманого гелю, за

результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2), крім рентгеноаморфного продукту, присутній карбонат барію (BaCO₃). При подальшому нагріванні зразка до 600 °С спостерігається утворення титанату барію (BaTiO₃), а також мають місце піки оксиду цирконію (ZrO₂). Як видно з рис. 2 (рентгенограми 3), в діапазоні температур 600—800 °С відбувається взаємодія оксиду цирконію та карбонату барію з утворенням цирконату барію (BaZrO₃). Після термообробки за

температур 800—1000 °С на рентгенограмах зникають рефлекси BaZrO₃, в той же час спостерігається зміщення положення піків основної фази (рис. 2, вставка), що свідчить про утворення однофазних твердих розчинів BaTi_{1-x}Zr_xO₃. Таким чином, хімічні перетворення, які мають місце при синтезі BZT у діапазоні температур 350—1000 °С, можна представити у вигляді схеми:



Для нанесення плівок твердих розчинів BaTi_{1-x}Zr_xO₃ (x=0.2) золь-гель методом було одержано (за наведеною вище методикою) в'язкі гелі з різною загальною концентрацією іонів



(4)

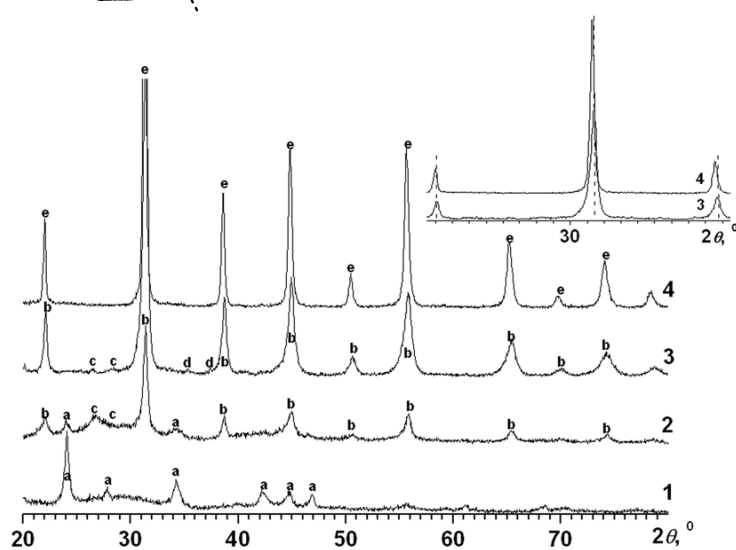
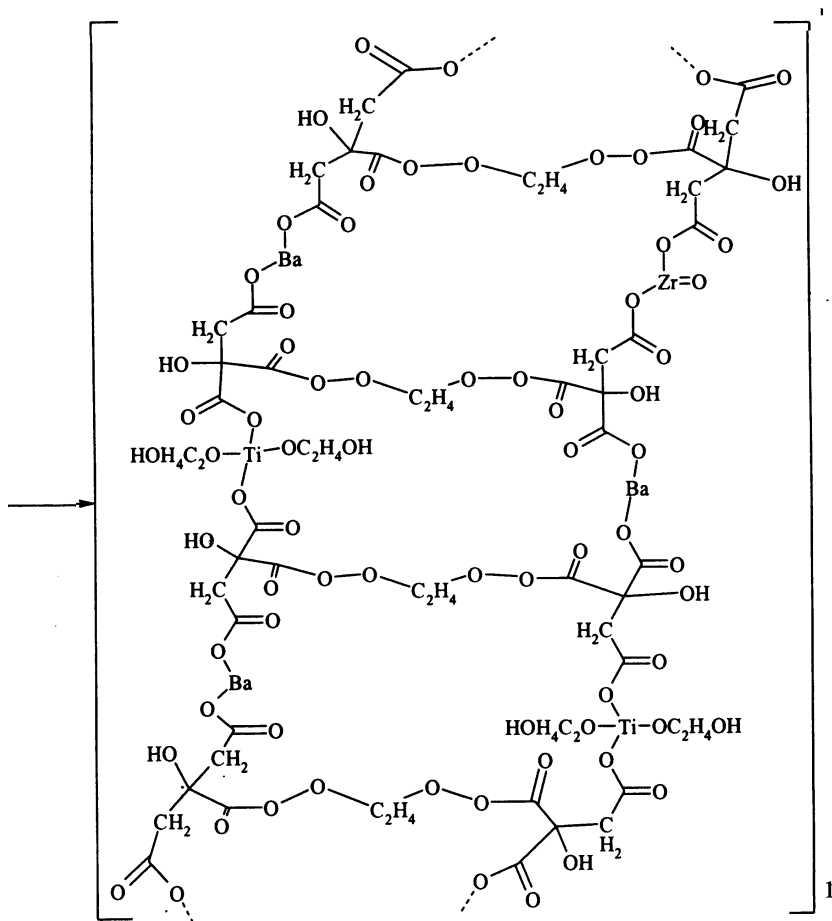


Рис. 2. Рентгенограми нанорозмірних порошоків $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) після піролізу 350°C (1) та при різних температурах подальшої термообробки: 600 (2), 800 (3), 1000°C (4). *a* – BaCO_3 , *b* – BaTiO_3 , *c* – ZrO_2 , *d* – BaZrO_3 , *e* – BZT. Вставка: характерні піки BaTiO_3 (3) та BZT (4).

металів (0.1 та 0.3 М). У якості підкладок було використано полікристалічний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ході роботи було встановлено, що синтезовані впродовж 1 год при 1000°C плівки BZT є однофазними (рис. 3). За результатами проведених рентгенівських досліджень встановлено, що інтенсивність піків $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ помітно зростає зі збільшенням концентрації гелю, а інтенсивність піків підкладки знижується (рис. 3, криві 2, 3), що свідчить про збільшення товщини плівок. Товщина плівок непропорційно залежить від кількості шарів нанесеного гелю, і це може бути пов'язано з частковим розчиненням плівки при наступному нанесенні. Як видно з рис. 3 (криві 3, 4), збільшення кількості шарів від 1 до 5 не приводить до п'ятикратного зростання піків BZT. Слід відмітити, що подальше збільшення кількості шарів при нанесенні недоцільне, оскільки починає відбуватися змив попередніх шарів, що погіршує якість плівок.

З метою вивчення можливості використання отриманих матеріалів в якості нелінійних діелектриків у ході проведення досліджень було спечено полікристалічні матеріали при температурі $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ впродовж 4 год, при цьому використовувались одержані в роботі однофазні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $x=0.2$. Для отриманої кераміки визначено залежності діелектричної проникності (ϵ) та діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) від температури (рис. 4, *a*). Показано, що фазовий перехід сегнетоелектрик—антисегнетоелектрик спостерігається при температурі нижчій за кімнатну, а в діапазоні $T \geq 20^\circ\text{C}$ цей твердий розчин є параелектриком, що дозволяє очікувати в ньому низьких діелектричних втрат. Згідно з результатами вимірювання нелінійних характеристик спеченої кераміки BZT (рис. 4, *б*) встановлено, що вони дійсно

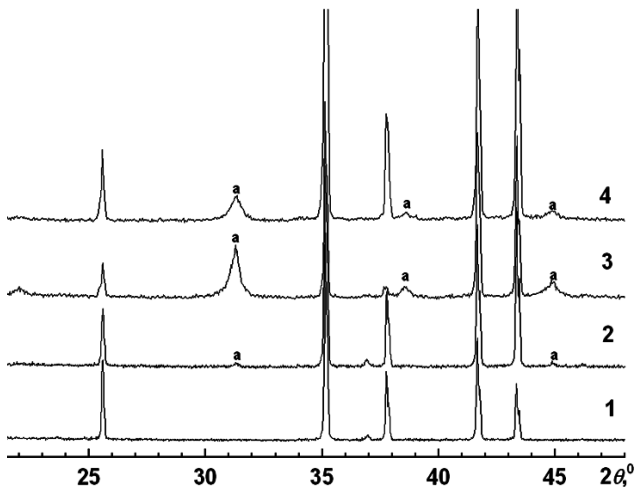


Рис. 3. Рентгенограми підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) та золь-гель плівок $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$), одержаних при 1000°C із гелів різної концентрації: 0.1 (2), 0.3 М (3). Рентгенограми 2, 3 — 5 шарів плівки, 4 — 1 шар плівки; *a* — BZT.

мають низькі значення $\text{tg}\delta$ ($\sim 10^{-3}$, на частоті 1 МГц), а також характеризуються високою діелектричною проникністю (~ 4500). Як видно з рис. 4, б, отримана кераміка демонструє високу залежність параметрів (ϵ , $\text{tg}\delta$) від прикладеного електричного поля ($E \sim 4 \cdot 10^6$ В/м). При цьому відносний коефіцієнт нелінійності n_R складає 46.5 % ($\Delta\eta_R\epsilon = (\epsilon(E) - \epsilon(0))/\epsilon(E)$, де $\epsilon(0)$ та E — величини діелектричної проникності відповідно у відсутності та присутності зовнішнього поля), що робить синтезовані матеріали перспективними для створення нелінійних НВЧ-діелектриків.

ВИСНОВКИ. Золь-гель методом синтезовано нанорозмірні порошки та плівки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, де $0.2 \leq x \leq 0.3$. У результаті проведених досліджень з використанням рентгенофазового аналізу було вивчено особливості синтезу часток та плівок BZT. В обох випадках однофазний продукт утворюється при 1000°C . Встановлено вплив концентрації гелю та кількості нанесених шарів на одержання плівок. Полікристалічні матеріали, отримані на основі нанорозмірних порошоків BZT, характеризуються високими значеннями ϵ та низькими діелектричними втратами, демонструють високий рівень нелінійних властивостей, що робить їх перспективними матеріалами для створення компонентів сучасної апаратури зв'язку.

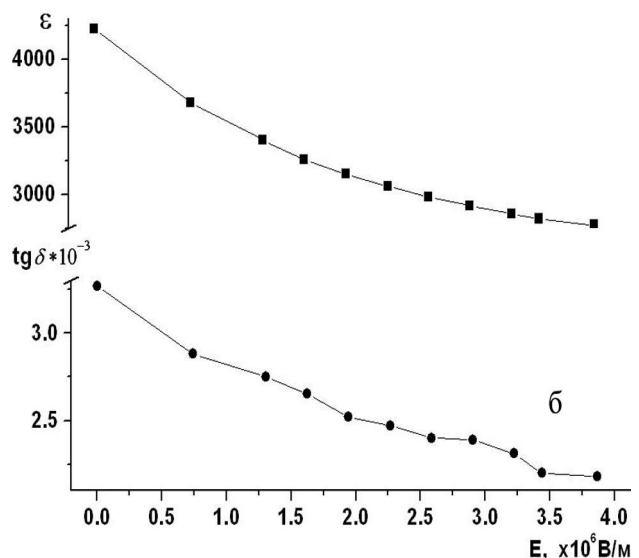
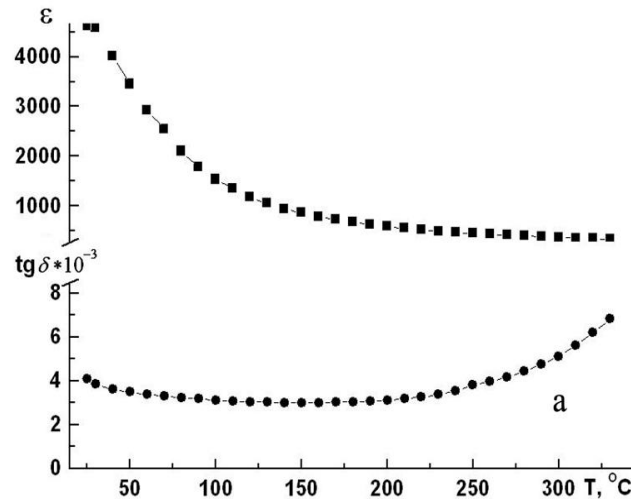


Рис. 4. Залежності електрофізичних параметрів (ϵ та $\text{tg}\delta$) від температури (а) і величини прикладеного електричного поля (б) на частоті 1 МГц для полікристалічних матеріалів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$), спечених при 1430°C впродовж 4 год.

РЕЗЮМЕ. Методом золь-гель синтезовані нанорозмірні порошки твердих розчинів $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$); изучены химические реакции, которые при этом происходят. На подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ золь-гель методом полученны однофазные пленки $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$; исследовано влияние концентрации геля и количества нанесенных слоев на синтез пленок. На основе полученных наночастиц спечена керамика и показана возможность использования синтезированных материалов в качестве нелинейных диелектриков.

SUMMARY. Nanosize powders of solid solutions $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) were synthesized by a sol-gel technique as well as the corresponding chemical reactions have been studied. Single-phase films of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ were deposited on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates by a sol-gel technique as well as the influence of the gel concentrations and number of deposited layers on the films production have been examined. Synthesized nanopowders were also utilized for the production of sintered ceramics which has been shown to demonstrate the potential for the implementation as non-linear dielectrics.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Sebastian M.T.* Dielectric Materials for Wireless Communication. -Oxford, UK: Elsevier Science, 2008.
2. *Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev Ф.Ф. et al.* // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1-2. -P. 5—66.
3. *Mitoseriu L., Ciomaga C.E., Buscaglia V. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2007. -**27**, №13. -P. 3723—3726.
4. *Liang R.-H., Dong X.-L., Chen Y. et al.* // Ceram. International. -2007. -**33**, №6. -P. 957—961.
5. *Xu J., Menesklou W., Ivers-Tiffée E.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2005. -**25**, №12. -P. 2289—2293.
6. *Zhai J., Hu D., Yao X. et al.* // Ibid. Soc. -2006. -**26**, №10. -P. 1917—1920.
7. *Qi J.Q., Wang Y., Chen W.P. et al.* // J. Nanoparticle. -2006. -**8**, №6. -P. 959—963.
8. *Kakihana M.* // J. Sol-Gel Science Technology. -1996. -**6**, № 1. -P. 7—55.
9. *Pat. U.S.* -Publ. July, 1967.
10. *Marek I.* Titanium and zirconium in organic synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
11. *Makita K.* Sol-gel preparation of reflective coatings / Ed. Sumio Sakka. -New York: Kluwer Academ. Publ., 2005. -P. 661—675.
12. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. -London: The Council Soc., 1964. -P. 17—25.

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

Надійшла 04.07.2012