

---

# МАТЕРІАЛИ З ВИСОКОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ НА ОСНОВІ СПОНТАННО ПОЛЯРИЗОВАНИХ СИСТЕМ, ЛІТІЄВИХ ПРОВІДНИКІВ І ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

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

---

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.067>

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, розроблення пристроїв для зберігання енергії, застосування 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 ( $\epsilon > 1000$ ) у широкому частотному діапазоні і часто характеризуються значною температурною нестабільністю властивостей.

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

Високих значень діелектричної проникності на низьких частотах можна досягти також використанням комбінації ефектів спонтанної поляризації (сегнетоелектрики) і поляризаційних ефектів, пов'язаних з наявністю інтерфейсів, наприклад у легованому донорами  $\text{BaTiO}_3$  [5–7]. Інтерфейси будь-якого типу можуть генерувати надзвичайно високі ефективні величини діелектричної проникності ( $\epsilon_{\text{еф}}$ ), оскільки 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 розроблення на їх основі систем збереження енергії [10] і для такого їх застосування необхідно використовувати блокуючі електроди [11].

Слід зазначити, що залежно 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 цьому дослідженні було поставлено за мету розробити матеріали з високою величиною діелектричної проникнос-

ті ( $\epsilon > 1000$ ) на основі різних груп оксидних систем, які кристалізуються у 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 літійпровідних оксидних систем  $(\text{La}, \text{Li}, \text{Na})\text{TiO}_3$ ;
- на основі складних оксидів перехідних металів  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

### Матеріали з високою величиною діелектричної проникності на основі спонтанно поляризованих систем

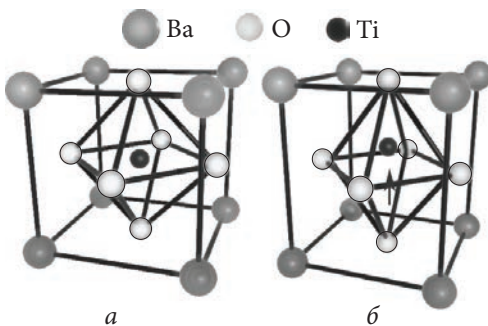
**1.  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ .** Високе значення величини діелектричної проникності за кімнатної температури у твердих розчинах на основі титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  зумовлене наявністю сегнетоелектричних властивостей. При підвищенні температури у  $\text{BaTiO}_3$  відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід, який супроводжується зникненням спонтанної поляризації та підвищенням симетрії кристала (рис. 1).

Структурний тип перовскіту  $\text{ABO}_3$  на прикладі  $\text{BaTiO}_3$  характеризується тривимірним каркасом з октаєдрів  $\text{TiO}_6$ , в якому атоми  $\text{Ti}$  розміщуються в центрі октаєдра з 6 атомів  $\text{O}$ . Киснево-титанові октаєдри з'єднуються один з одним вершинами. У порожнинах між октаєдрами розташовуються великі катіони барію.

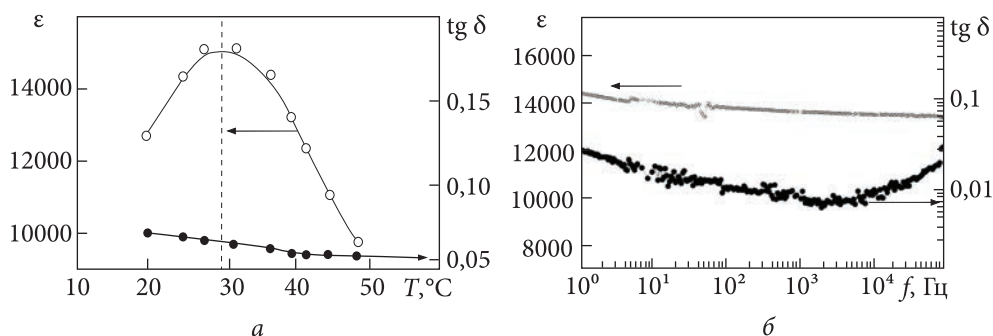
У титанаті барію перехід з сегнетоелектричного в параелектричний стан (температура Кюрі,  $T_c$ ) відбувається при  $120^\circ\text{C}$ . Проте у твердих розчинах заміщення  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  фазовий перехід розмивається і відбувається зміщення  $T_c$  в область нижчих температур [12, 13]. При цьому значення діелектричної проникності твердого розчину за кімнатної температури підвищується до 5000—8000 [14].

Синтез твердих розчинів  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти для синтезу використовували карбонат барію, оксиди стануму й титану кваліфікації «ос. ч.». Для зниження температури спікання та утворення дрібнозернистої структури «ядро—оболонка» керамічних зразків додатково вводили 2 мас.% легкоплавкої домішки  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (AST) та 0,5 мас.% оксиду мангану.

Згідно з результатами рентгенофазових досліджень, у діапазоні



**Рис. 1.** Структура перовскіту  $\text{BaTiO}_3$ : *a* — кубічна параелектрична фаза ( $P_s = 0$ ), *б* — тетрагональна сегнетоелектрична фаза ( $P_s \neq 0$ );  $P_s$  — спонтанна поляризація



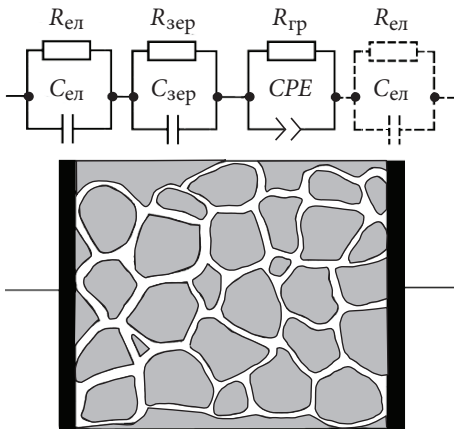
**Рис. 2.** Температурна (на частоті 1 МГц) (а) та частотна (б) залежності  $\epsilon$  та  $\text{tg } \delta$  кераміки  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,89}\text{Sn}_{0,11})\text{O}_3$  з домішками оксиду мангану та АСТ;  $T_{\text{сннк}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$

температур 900—1000 °С утворюються проміжні фази орто- ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ) і тетрагітанату барію ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ). За температури 1000 °С виявлено сліди фази оксиду титану, орто- і тетрагітанату барію, а інтенсивність рефлексів титанату барію збільшується. В інтервалі 200—1000 °С спостерігається фаза оксиду олова. І тільки за температур 1100 °С і вищих фіксується зсув положення рефлексів титанату барію, що вказує на утворення твердого розчину  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ . У діапазоні температур 1100—1400 °С утворюється однофазний твердий розчин титанату-станату барію. Додавання домішки АСТ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  у співвідношенні 1:1:0,5) дає змогу керувати температурою спікання кераміки на основі  $\text{BaTiO}_3$  [15].

Під час спікання керамічних зразків на основі твердих розчинів  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  в атмосфері повітря за високих температур (>1400 °С) 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 внеску у величину діелектричної проникності. Запобігти процесу часткового відновлення  $\text{Ti}^{3+}$ , зокрема на границях зерен, можна завдяки додатковому введенню в кераміку домішок оксидів перехідних 3d-елементів, наприклад оксиду мангану, які сегрегуються на поверхні зерен і утворюють структуру «ядро—оболонка» [16].

Дослідження діелектричних характеристик ( $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$ ) у діапазоні температур 20—70 °С твердих розчинів  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  (рис. 2) показали, що в разі підвищення вмісту стануму спостерігається зміщення положення максимуму  $\epsilon_{\text{max}}$  в напрямку до кімнатної температури (від 40 до 20 °С) з одночасним підвищенням значення  $\epsilon_{\text{max}}$ .

Як видно з рис. 2а, при додатковому введенні оксиду мангану та домішки АСТ у твердий розчин  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  кераміка характеризується великими значеннями діелектричної проникності за кімнатної температури ( $\epsilon_{20^\circ\text{C}} \sim 13000$ ). Величина діелектричних втрат  $\text{tg } \delta$  у досліджуваній темпера-



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

турній області 20—70 °С змінюється слабо і перебуває в межах 0,007—0,05 (на частотах 1 Гц — 1 МГц). Дослідження діелектричних параметрів ( $\epsilon$  та  $\text{tg } \delta$ ) кераміки  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  показали відсутність значної дисперсії діелектричних параметрів у широкому діапазоні частот 1—10<sup>5</sup> Гц (рис. 2б).

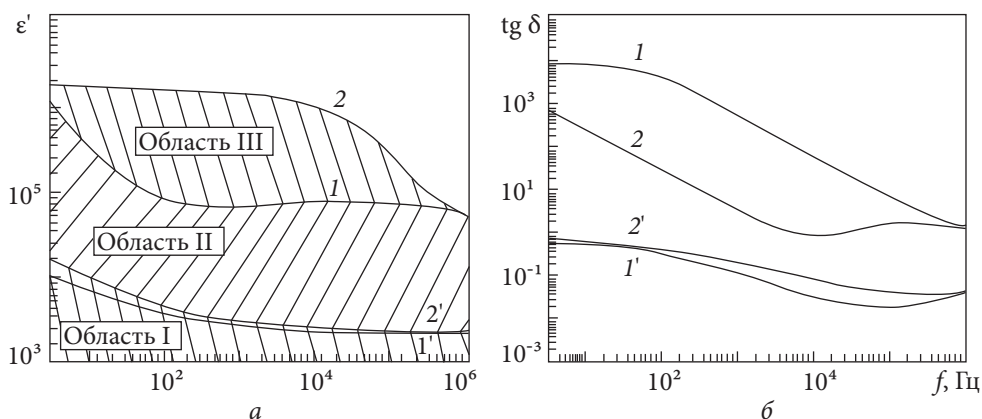
Поліпшення діелектричних характеристик (високі значення  $\epsilon$ , низькі втраги  $\text{tg } \delta$  та незначна частотна дисперсія  $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$ ) кераміки на основі твердого розчину  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  з домішками АСТ та оксиду мангану пов'язане з утворенням дрібнозернистої структури типу «ядро—оболонка» вже за температури спікання матеріалу 1100 °С [17].

**2.  $(\text{Ba}, \text{Y})\text{TiO}_3$ .** Часткове заміщення іонів  $\text{Ba}^{2+}$  на іони  $\text{Y}^{3+}$  у підґратці А в структурному типі перовскіту  $\text{ABO}_3$  приводить до того, що спостерігається частковий перехід іонів  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{Ti}^{3+}$  у підґратці В. Це зумовлює 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  $\text{BaCO}_3$  та оксиди титану  $\text{TiO}_2$  й ітрію  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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—1100 °С. 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 °С зразки були однофазними. Спікання кераміки проводили за температури 1360 °С в атмосфері повітря.

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 таких елементів: об'єм зерна має напівпровідниковий характер, а границі зерен — діелектричний, що приводить до утворення ємності на кожній діелектричній границі. Крім того, в запираючому електроді (Ag-електрод) на границі електрод—напівпровідник утворюється додаткова ємність.



**Рис. 4.** Діелектрична проникність  $\epsilon'$  (а) та втрати  $\text{tg } \delta$  (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 (омічними) (1,  $1'$ ) та Ag (запираючими) (2,  $2'$ ) електродами

На рис. 4 наведено розраховані величини ефективної діелектричної проникності та діелектричних втрат ( $\epsilon'$ ,  $\text{tg } \delta$ ) зразків діелектричного  $(\text{BaTiO}_3)$  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). Водночас у разі застосування 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 омічними контактами, що також важливо.

Стрибова провідність та інтерфейси на границях зерен роблять істотний внесок у діелектричну проникність (рис. 4а, область II). Їхні внески розрізняли за розрахованими значеннями для об'єму зерен та границь зерен. Результати розрахунків показали, що внесок інтерфейсів на границях зерен значно більший. Внесок інтерфейсу на границях метал—напівпровідник для напівпровідникового титанату барію зі срібними електродами (рис. 4а, область III) забезпечує постійне значення  $\epsilon$  у широкому інтервалі частот (рис. 4а, крива 2). З рис. 4, а також з розрахунків за еквівалентними схема-

ми видно, що за величиною внеску в діелектричну проникність механізми в порядку зменшення внеску змінюються в такій послідовності: інтерфейс на границях зерен, стрибкова провідність, електродний інтерфейс (для запираючого Ag-електрода) і сегнетоелектрична поляризація. Крім того, незалежно від електродів, спостерігається дисперсія діелектричної проникності в широкому частотному інтервалі.

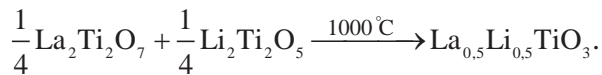
### **Матеріали з високою величиною діелектричної проникності на основі літійпровідних оксидних систем**

Для створення конденсаторних матеріалів з високими значеннями діелектричної проникності можна використати явище зміщення рухливих іонів під дією зовнішнього поля. Кристалічну структуру перовскіту літійпровідних матеріалів показано на рис. 5.

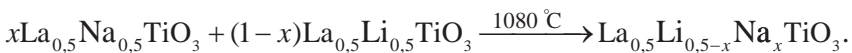
Стабілізацію структури дефектного перовскіту  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  зумовлено статистичним розподілом катіонів ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ) та вакансій ( $\square$ ) у підґратці А. Кисневі октаедри утворюють провідні канали (рис. 5), вздовж яких можуть переміщатися іони  $\text{Li}^+$ , що роблять внесок у поляризацію або в іонну провідність. Останнє залежить від того, як будуть рухатися іони літію. Зміщення іонів літію на короткі відстані робить внесок у поляризацію, тоді як переміщення іонів між електродами — в іонну провідність.

У роботі [19] було вивчено діелектричні властивості літійпровідних 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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та оксиди  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  кваліфікації «ос. 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 за температури вище  $1000^\circ\text{C}$  в результаті реакції між проміжними фазами  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  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 за температури вище  $1080^\circ\text{C}$  за схемою:



Проміжними фазами при утворенні натрійвмісної кераміки є  $\text{Na}_4\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$  та  $\text{La}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

Знайдено, що розмір зерна кераміки зменшується у твердих розчинах  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$  з 4,7 до 3 мкм для  $x = 0,1$  та  $0,4$  відповідно (рис. 6). Це



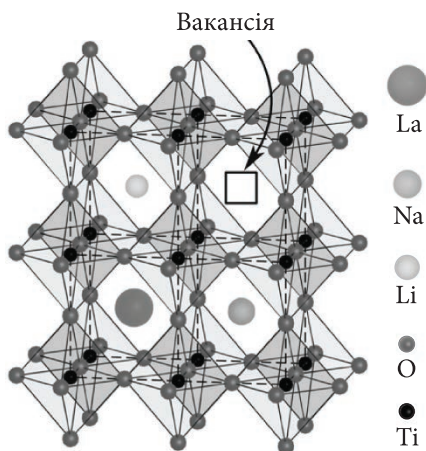


Рис. 5. Структура дефектного перовскіту  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$

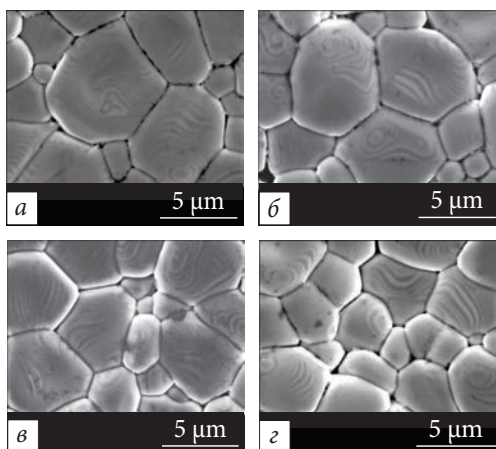


Рис. 6. Мікрофотографії керамічних зразків  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$  при  $x = 0,1$  (а),  $0,2$  (б),  $0,3$  (в),  $0,4$  (г)

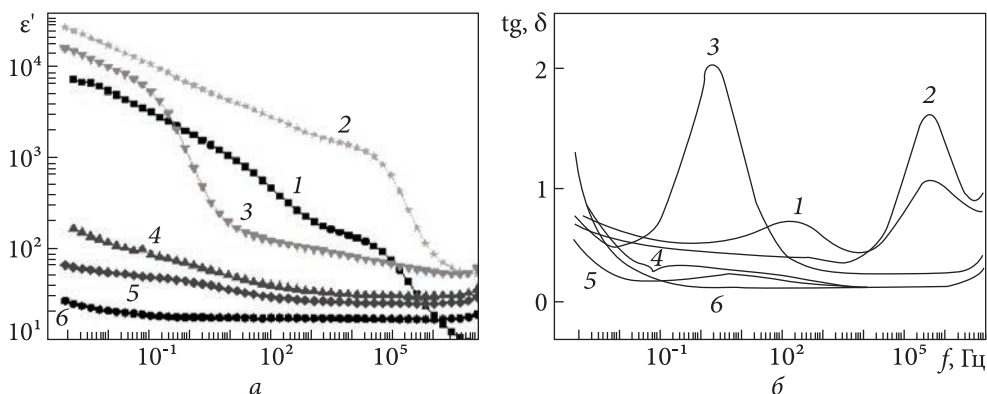


Рис. 7. Діелектрична проникність (а) і тангенс діелектричних втрат (б) системи  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$  при  $x = 0$  (1),  $0,1$  (2),  $0,2$  (3),  $0,3$  (4),  $0,4$  (5),  $0,5$  (6)

може бути пов'язано з частковою сегрегацією іонів  $\text{Na}^+$  біля границь зерен та зменшенням їх рухливості при ущільненні кераміки.

На рис. 7 наведено частотні залежності діелектричної проникності (рис. 7а) і діелектричних втрат (рис. 7б) за кімнатної температури. 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 проникності зменшується. Зразок  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,1}\text{TiO}_3$  має максимальне значення діелектричної проникності в системі  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ . Цей факт можна пояснити двома процесами, що конкурують один з одним і пов'язані з рухом іонів літію. Діелектрична про-

никність залежить від кількості носіїв заряду, які можуть зміщуватися, і відстані, на яку вони можуть зміщуватися. З одного боку, збільшення концентрації натрію приводить до збільшення об'єму елементарної комірки. Водночас збільшується розмір «пляшкової шийки» (вузького місця, утвореного чотирма прилеглими кисневими октаедрами, яке обмежує рух іонів літію) і зростає 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 підґратки А структури перовскіту, заміщуються іонами натрію, які розташовуються в центрах кисневих октаедрів. Вакансії літію в підґратці А заповнюються іонами натрію, що приводить до зниження рухливості іонів літію в системі  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ). Отже, два різні процеси, а саме: підвищення рухливості іонів літію завдяки збільшенню розміру «пляшкової шийки» та одночасне зменшення рухливості іонів літію внаслідок зменшення кількості вакансій літію, приводять до максимального значення діелектричної проникності в керамічному зразку  $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,1}\text{TiO}_3$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 4500$  при 1 МГц).

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

В оксидних матеріалах, які містять перехідні елементи, можуть виникати високі значення діелектричної проникності, завдяки утворенню 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 одночасно [22].

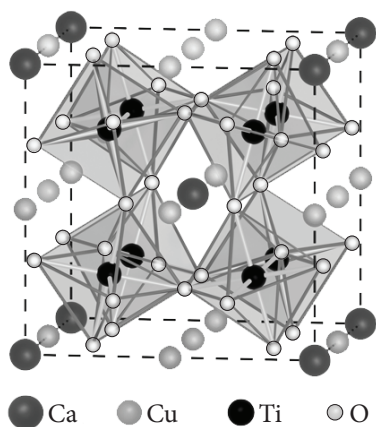


Рис. 8. Структура перовскіту  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Кристалічна структура перовскіту  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) є об'ємно-центрованою з чотирма формульними одиницями типу  $\text{ATiO}_3$  на елементарну комірку (де А — Ca або Cu). Структуру подвійної елементарної комірки з 40 атомів наведено на рис. 8. Було показано, що структура перовскіту  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  утворюється, коли як вихідні реагенти використовували  $\text{CaCO}_3$  (ч. д. а.),  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (ч. д. а.) і  $\text{TiO}_2$  (ос. ч.) [23]. Температура синтезу ССТО становила  $1050^\circ\text{C}$ , тривалість — 2 год.

Дані РФА засвідчили утворення однофазного ССТО (вміст вільного  $\text{CuO} \leq 1$  мол. %) за температури  $1050^\circ\text{C}$ . По-



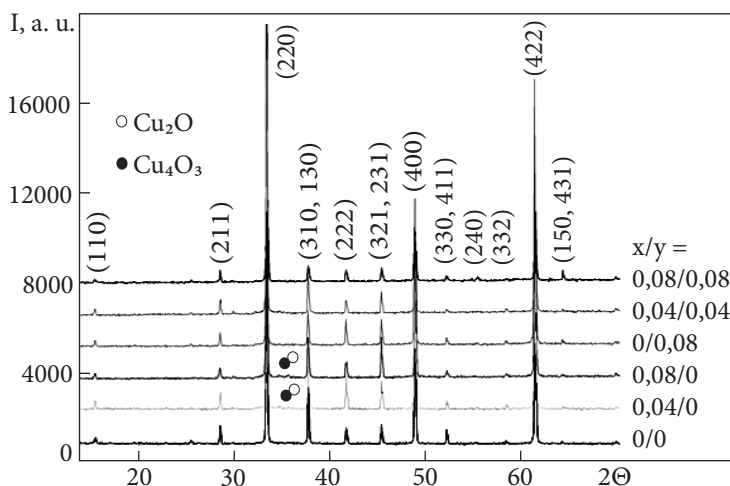
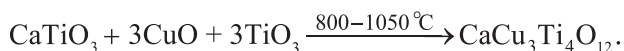


Рис. 9. Спектри РФА керамічних зразків  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x-y}\text{F}_y$ , синтезованих при  $1100^\circ\text{C}$  впродовж 10 год

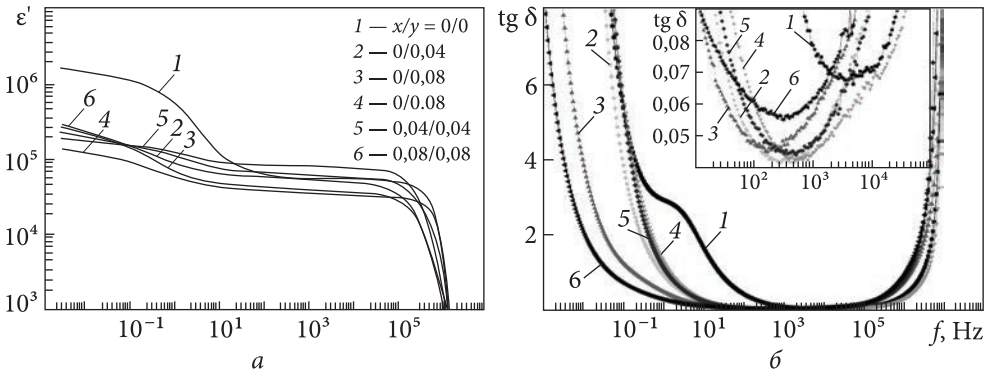
чинаючи з температур  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  утворюється титанат кальцію  $\text{CaTiO}_3$ , а також титанат купруму  $\text{CuTiO}_3$ , які здатні взаємодіяти один з одним з утворенням  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Однак унаслідок високої активності проміжної сполуки  $\text{CaO}$  під час розкладання  $\text{CaCO}_3$  у вузькому інтервалі температур має місце утворення небажаної стійкої пірохлорної фази  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Показано, що використання попередньо синтезованого  $\text{CuTiO}_3$  дає можливість уникнути утворення небажаних проміжних фаз при синтезі ССТО. Тому на завершальному етапі здійснювали синтез ССТО при  $1000^\circ\text{C}$ , поєднуючи  $\text{CaTiO}_3$  та  $\text{CuTiO}_3$  у мольному співвідношенні 1:3 за реакцією:



Спикання керамічних зразків ССТО було проведено в інтервалі температур  $1100\text{--}1180^\circ\text{C}$  за тривалості процесу 2 год.

У роботі [20] було визначено вплив на діелектричні властивості кераміки ССТО заміщення іонів титану та кисню іонами алюмінію та фтору відповідно. Тверді розчини  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0,5x}\text{F}_y$  було синтезовано аналогічно описаному вище методу твердофазних реакцій, як вихідні реагенти використано  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  кваліфікації «ч. д. а.» та  $\text{TiO}_2$  і  $\text{CaF}_2$  кваліфікації «ос. ч.».

Дані РФА, наведені 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 унаслідок сегрегації та окиснення купруму під час спикання. Заміна  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  у ССТО відбувається лише на стадії синтезу при  $700\text{--}750^\circ\text{C}$ , коли хімічно інертний  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реагує з  $\text{CuO}$ , утворюючи проміжну сполуку  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [24].



**Рис. 10.** Частотні залежності  $\epsilon'$  (а) і  $\operatorname{tg} \delta$  (б) за кімнатної температури керамічних зразків  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0,5x} \text{F}_y$ , синтезованих при температурі 1100 °С протягом 10 год; криві 1–6 – відношення  $x/y$ : 1 – 0/0; 2 – 0/0,04; 3 – 0/0,08; 4 – 0/0,08; 5 – 0,04/0,04; 6 – 0,08/0,08

Дослідження мікроструктури кераміки  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-0,5x-y} \text{F}_y$  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 приводить до аномального росту зерна, що свідчить про синергетичний ефект. Причиною аномального росту зерна в кераміці  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0,5x} \text{F}_y$  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  $x/y = 0,08/0,08$ .

На рис. 10 показано частотні залежності  $\epsilon'$  і  $\operatorname{tg} \delta$  за кімнатної температури кераміки  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0,5x} \text{F}_y$ . Усі зразки мають високе значення діелектричної проникності  $\epsilon' > 30000$  в широкому діапазоні частот (рис. 10а). Значення  $\epsilon'$  збільшується лише при одночасному легуванні  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{F}^-$  коли  $x/y = 0,04/0,04$  (рис. 10а). На наднизьких частотах у відносно вузькому діапазоні частот від  $7,5 \cdot 10^2$  до  $3 \cdot 10^4$  Гц (рис. 10б) спостерігаються високі значення  $\epsilon' (>10^6)$  і низькі діелектричні втрати ( $\operatorname{tg} \delta \leq 1,5$ ). Спостерігається низькочастотна релаксація, ймовірно, через внесок міжфазної поляризації електрично неоднорідних фаз. Незважаючи на підвищення щільності кераміки  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{12-y-0,5x} \text{F}_y$  зі збільшенням часу спікання від 10 год до 12 год, її діелектрична проникність зменшується, а діелектричні втрати збільшуються. Це може бути пов'язано з втратами купруму та, відповідно, зменшенням кількості  $\text{Cu}^{1+}$  та  $\text{Ti}^{3+}$  у зернах. Керамічний зразок у 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  $\operatorname{tg} \delta \approx 0,047$ , тоді як зразок з  $x/y = 0,04/0$  має найменші діелектричні втрати ( $\operatorname{tg} \delta \approx 0,044$ ).

Отже, 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 оксидів перехідних металів.

У діелектричній кераміці  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$  дослідження діелектричних параметрів ( $\epsilon$  і  $\text{tg } \delta$ ) показало відсутність значної дисперсії діелектричних параметрів у широкому діапазоні частот  $1\text{--}10^5$  Гц (рис. 2б). Кераміка  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ , отримана при  $1100^\circ\text{C}$ , в області кімнатних температур характеризується великими значеннями діелектричної проникності  $\epsilon \sim 13000\text{--}16000$  і низькими діелектричними втратами  $\text{tg } \delta \sim 0,05\text{--}0,06$  (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 нижчий рівень діелектричних втрат порівняно з омичними контактами.

Показано, що в синтезованих і досліджених 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:  $\epsilon' \approx 71000$  (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 цього типу матеріалу є широкий частотний інтервал існування високого значення діелектричної проникності та відносно низькі діелектричні втрати.

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

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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  $\text{BaTiO}_3$  ceramics: Experimental and first-principles calculations. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, No. 4. P. 1562—1568.
3. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. Электропроводность перовскитов  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ . *Український фізический журнал*. 1986. Т. 31, № 4. С. 576—581.
4. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. Исследование сложных оксидов состава  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ . *Известия АН СССР, сер. Неорг. материалы*. 1987. Т. 23, № 3. С. 470—472.
5. Fujimoto M., Kingery W.D. Microstructures of  $\text{SrTiO}_3$  internal boundary layer capacitors during and after processing and resultant electrical properties. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. Vol. 68, No. 4. P. 169—173.
6. Yang C.F. Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by  $\text{CuO}$  addition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 35, No. 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. Vol. 66, No. 5. P. 052105.

9. Lunkenheimer P., Krohns S., Riegg S. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides. *Europ. Phys. J. Special Topics*. 2009. Vol. 180, No. 1. P. 61—89.

10. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*. 2008. Vol. 7, No. 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)O<sub>3</sub> ceramics. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9, No. 5. P. 767—773.

13. Mascot M., Fasquelle D., Carru J.-C. Very high tunability of BaSn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> ferroelectric thin films deposited by sol-gel. *Functional Materials Letters*. 2011. Vol. 4, No. 1. P. 49—52.

14. Bilous A., V'yunov O., Kovalenko L. (Ba,Y)(Ti,Zr,Sn)O<sub>3</sub>-based PTCR materials. *Ferroelectrics*. 2001. Vol. 254, No. 1. P. 91—99.

15. Belous A.G., Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I. The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> additives on properties of semiconductive BaTiO<sub>3</sub>. *Ukrainian Chemistry Journal*. 1995. Vol. 61, No. 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. Vol. 6, No. 2. P. 213—220.

17. V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Bilous A.G. Synthesis and Investigation of Barium Titanate Stannate Solid Solution. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. Vol. 85, No. 12. P. 75—83.

18. В'юнов О.І., Решитько Б.А., Білоус А.Г. Синтез і властивості напівпровідникового BaTiO<sub>3</sub> з колосальною величиною діелектричної проникності. *Український хімічний журнал*. 2017. Т. 83, № 7. С. 42—50.

19. V'yunov O.I., Plutenko T.O., Fedorchuk O.P., Belous A.G., Lobko Y.V. Synthesis and dielectric properties in the lithium-ion conducting material La<sub>0.5</sub>Li<sub>0.5-x</sub>Na<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 889. P. 161556.

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 CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, No. 21. P. 214112.

21. Deng G., Yamada T., Murali P. Evidence for the existence of a metal-insulator-semiconductor junction at the electrode interfaces of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> thin film capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, No. 20. P. 202903.

22. Yanchevskii O.Z., V'yunov O.I., Belous A.G., Kovalenko L.L. Dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics doped with aluminium and fluorine. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 874. P. 159861.

23. В'юнов О.І.; Кончус Б.А.; Янчевський О.З.; Білоус А.Г. Синтез, властивості CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> з колосальною величиною діелектричної проникності. *Український хімічний журнал*. 2019. Т. 85, № 6. Р. 77—86.

24. Wolff N., Klimm D., Siche D. Thermodynamic investigations on the growth of CuAlO<sub>2</sub> delafossite crystals. *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 258. P. 495—500.

25. Kang S.-J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann. Oxford, 2004. 265 p.