

УДК 537.662

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2024 г. Л. Н. Коротков^{1,*}, Н. А. Толстых¹, Н. Н. Бородин¹, М. А. Каширин¹, Р. Г. Анисимов¹, С. В. Попов², М. А. Панкова³

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия

² Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Министерства обороны Российской Федерации», Воронеж, Россия

³ Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации», Воронеж, Россия

* E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучено влияние диоксида кремния на структуру и диэлектрические свойства керамического титаната бария. Полученные результаты показывают, что Si в концентрации до 1 мол. % входит в решетку BaTiO_3 с образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. Допирование титаната бария кремнием приводит к уменьшению размеров кристаллической ячейки, понижению температуры и небольшому размытию сегнетоэлектрического фазового перехода, а также появлению признаков релаксорного сегнетоэлектрика.

DOI: 10.31857/S0367676524050046, EDN: OXRQGO

ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария (BaTiO_3) — один из наиболее известных сегнетоэлектриков, интерес к которому не ослабевает до настоящего времени [1–5]. Он образует твердые растворы с рядом оксидов, катионы которых входят либо в подрешетку Ba, либо в подрешетку Ti, например, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, [6, 7] и $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ [8, 9]. В настоящее время большинство твердых растворов на основе титаната бария хорошо изучены. Среди них, пожалуй, наименее исследованными оказались твердые растворы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, несмотря на то что композиты BaTiO_3 — SiO_2 достаточно широко используются для создания конденсаторной керамики, сочетающей высокие значения диэлектрической проницаемости и напряжения электрического пробоя [10–12]. Еще одним практическим аспектом, вызывающим интерес к системе титанат бария — оксид кремния являются устройства микро- и нанoeлектроники, а также микроэлектромеханические системы, в которых титанат бария интегрирован в кремниевый чип [14].

Известные в настоящее время результаты исследований системы BaTiO_3 — SiO_2 носят противоречивый характер. Например, в работе [13] сообщается, что диоксид кремния обволакивает гранулы BaTiO_3 , формируя структуру типа «ядро — оболочка». А при содержании SiO_2 , превышающем 20 мас. %, помимо

BaTiO_3 образуется в небольшом объеме соединение BaTiSiO_5 . Согласно [12], уже при концентрации SiO_2 около 1 мас. % наряду с фазой BaTiO_3 формируется соединение $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$.

По данным работы [15], в системе $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$ — SiO_2 вместе со стеклообразной фазой диоксида кремния образуется твердый раствор $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. При этом, уже при концентрации диоксида кремния 3 мас. % в исследуемой системе выделяется неизвестная примесная фаза. О возникновении твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ сообщается в [16].

Таким образом, несмотря на достаточно большое число публикаций, посвященных композитам на основе титаната бария и диоксида кремния, их твердые растворы до сих пор слабо изучены. В связи с вышеизложенным целью данной работы стало получение твердых растворов титаната бария — диоксида кремния и исследование их кристаллической структуры и диэлектрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Титанат бария модифицированный диоксидом кремния получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов использовали

Таблица 1. Структурные параметры составов BaTi_{1-x}Si_xO₃.

<i>x</i> , мол. %	<i>x</i> [*] , мас. %	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	$\alpha = c / a$	<i>D</i> , нм	ρ , г/см ³
0	0	3.995	4.033	64.367	1.00951	178	6.014
0.5	0.106	3.971	4.003	63.123	1.00806	164	6.131
1	0.213	3.974	3.997	63.123	1.00579	166	6.132
2	0.427	3.977	4.012	63.456	1.0088	162	6.102
5	1.071	3.973	4.008	63.265	1.0088	194	6.118

Примечание: *x* — предполагаемая мольная доля Si в твердом растворе BaTi_{1-x}Si_xO₃, выраженная в мол.%, *x*^{*} — доля SiO₂ в шихте (мас. %)

карбонат бария (BaCO₃), диоксид титана (TiO₂) и диоксид кремния (SiO₂) марки ЧДА. Расчет состава шихты проводили в предположении образования твердого раствора BaTi_{1-x}Si_xO₃ с *x* = 0.0; 0.5; 1; 20 и 5%. Здесь *x* — предполагаемая мольная доля Si в твердом растворе BaTi_{1-x}Si_xO₃. Соответствующие концентрации SiO₂ в шихте в мас. % приведены в таблице 1. Твердофазный синтез осуществляли на воздухе при температуре 1350 °C в течение 2 ч.

Полученный материал механически перемалывали в планетарной мельнице DECO-PBM-V-OUL с использованием стаканов и шаров из оксида циркония в течение 4 ч. Затем заготовки образцов спрессовывали в форме дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм, которые далее спекали при температуре 1000 °C в течение 2 ч.

Исследования структуры полученных образцов выполнены методом порошковой рентгеновской дифрактометрии при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser (CuK_{α1} — излучение). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) в интервале температур 20—300 °C получены с помощью экспериментальной установки на основе измерителя иммитанса E7—20. Перед измерениями на большие поверхности образцов наносили токопроводящую пасту, которая после высыхания образовывала электроды. Образцы устанавливали во встроенную в термостат измерительную ячейку. Измерения проводили в ходе нагрева со скоростью 2—3 К/мин на частотах 25 Гц — 1 МГц. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 3%. Температуру в измерительной ячейке измеряли с помощью дифференциальной алюмель-хромелевой термопары. Погрешность измерения температуры не превышала ± 0.2 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента (рис. 1) показал, что все синтезированные образцы при комнатной температуре обладают характерной для титаната бария структурой кристаллической решетки в ее тетрагональной модификации (*P4mm*). В составах, содержащих SiO₂, наблюдается появление примесных фаз, которые

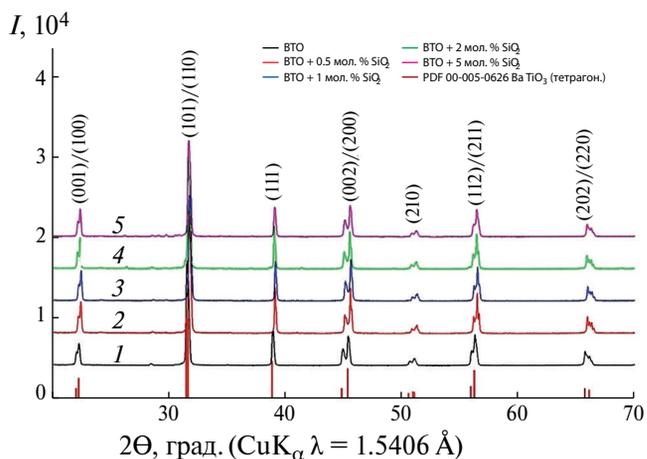


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные для образцов системы Ba_{1-x}Sr_xTiO₃; с *x* = 0.0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.0 (4) и 5.0 мол. % (5).

не удалось идентифицировать из-за очень слабой интенсивности соответствующих им линий, регистрируемых в интервале углов 2θ = 25° — 31°. Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил определить значения параметров тетрагональной кристаллической решетки (*a* и *c*), ее объем (*V*), степень тетрагональных искажений ($\alpha = c / a$), рентгеновскую плотность образцов (ρ) и средние размеры области когерентного рассеяния *D*.

Размеры областей когерентного рассеяния определены с использованием формулы Шеррера [17]:

$$D = A \lambda / B \cos \Theta, \tag{1}$$

где *A* = 0.94, λ — длина волны рентгеновского излучения, *B* — ширина рефлекса (111) на его полувысоте, Θ — угол дифракции. Полученные данные представлены в таблице 1.

Видно, что размеры *D* лежат в пределах 160—200 нм и не обнаруживают закономерного изменения при изменении концентрации *x*. Для составов *x* < 1% с ростом концентрации кремния наблюдается уменьшение параметров кристаллической ячейки (*a* и *c*) и ее объема *V*, сопровождающееся уменьшением степени тетрагональных искажений α и увеличением

рентгеновской (теоретической) плотности материала. Для титаната бария с содержанием кремния $x = 2$ и 5 мол. % параметры a , c , V и α несколько возрастают в сравнении с аналогичными для состава $x = 1$ мол. %, однако их зависимость от x становится слабой.

Уменьшение размеров кристаллической ячейки титаната бария, модифицированного кремнием, в случае составов с $x < 1$ мол. %, очевидно, обусловлено образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. По данным справочной литературы [18] для координационного числа 6 значения ионных радиусов Si^{4+} и Ti^{4+} составляют 0.54 и 0.75 Å, соответственно. Поэтому уменьшение размеров кристаллической ячейки для $x < 1$ мол. % уместно связать с вхождением ионов Si^{4+} в подрешетку титана. По-видимому, растворимость кремния в титанате бария с образованием твердого раствора замещения ограничивается ≈ 1 мол. % из-за существенного различия ионных радиусов Si^{4+} и Ti^{4+} .

Для составов $x = 2$ и 5 мол. % наблюдается некоторое увеличение размеров ячейки, что, очевидно, связано с процессами, требующими дополнительного изучения. При этом «избыточный» кремний, вероятно, локализуется на границах зерен в аморфном состоянии, а также участвует в образовании соединений типа $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [12] или BaTiSiO_5 [12]. Объемы их фракций невелики, поэтому они не регистрируются в рентгенодифракционном эксперименте.

Рассмотрим диэлектрические свойства синтезированных материалов (рис. 2). В случае номинально чистого BaTiO_3 в окрестностях температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температура Кюри $T_C = 131.5$ °C) наблюдается характерный пик диэлектрической проницаемости. Он несколько размыт, что, вероятно, обусловлено неоднородными упругими напряжениями в гранулах, появившимися в ходе интенсивного механического помола и частично сохранившимися после спекания.

Добавка оксида кремния приводит к заметному уменьшению величины диэлектрической проницаемости во всем доступном в эксперименте интервале температур и размытию максимума зависимости $\epsilon(T)$. По-видимому, это обусловлено как образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, так и возникновением прослойки аморфной фазы SiO_2 в межзеренном пространстве. Диэлектрическая проницаемость диоксида кремния (≈ 4.2) много меньше, чем титаната бария, поэтому аморфные прослойки SiO_2 ограничивают диэлектрический отклик материала, что наиболее заметно проявляется в окрестностях T_C . Наряду с этим, температура Кюри в кремний содержащих образцах лишь немного ($\approx 1-2$ °C) ниже в сравнении с T_C номинально чистого BaTiO_3 (табл. 2).

Для всех исследуемых материалов в широком интервале температур, лежащем выше T_C , кривые $\epsilon(T)$ удовлетворительно описываются законом Кюри — Вейсса [2]:

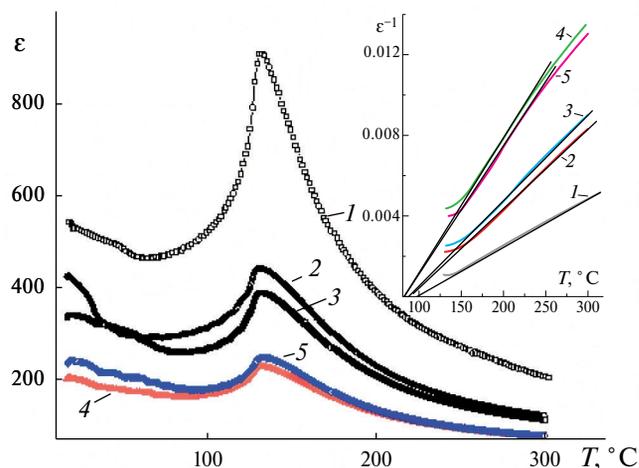


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для составов с концентрациями $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4) и 5 мол. % (5), полученные на частоте 1 кГц в ходе нагрева образцов. На вставке — соответствующие зависимости $\epsilon^{-1}(T)$.

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + C / (T - \theta), \quad (2)$$

где ϵ_{∞} — не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, C и θ — соответственно константа и температура Кюри — Вейсса. Линейные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$, изображенные на вставке к рисунку 2, подтверждают применимость соотношения (2) для описания температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе. Значения параметров закона Кюри — Вейсса — C и θ представлены в таблице 2. Можно констатировать, что с увеличением концентрации Si, как константа, так и температура Кюри — Вейсса уменьшаются.

Понижение температуры Кюри в допированном кремнием титанате бария, на первый взгляд, можно было бы связать с сжатием решетки подобно тому, как это происходит под действием гидростатического давления (P) в BaTiO_3 . Оценки величины давления P , необходимого для уменьшения параметров a и c до значений, соответствующих составу $\text{BaTi}_{0.995}\text{Si}_{0.005}\text{O}_3$ (табл. 1), дали $P \approx 2$ ГПа. (Для вычислений использовали заимствованные из [19] зависимости параметров решетки BaTiO_3 от давления P : $da/dp \approx 0.0075$ Å/ГПа и $dc/dp \approx 0.0186$ Å/ГПа)

Таблица 2. Температура Кюри и параметры закона Кюри — Вейсса для составов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$.

x , мол. %	T_C , °C	C , К	θ , °C
0	132.4	41271	93.5
0.5	131.0	24 000	87.3
1	131.4	22 400	85.0
2	131.5	15 400	81.8
5	132.5	15 400	82.8

При данной величине гидростатического давления можно было бы ожидать понижения T_C более чем на 100 °С [19], чего не наблюдается в эксперименте. Таким образом, можно констатировать, что сжатия решетки в результате введения примесных атомов и воздействия гидростатического давления существенно по-разному влияют на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода.

Исследования диэлектрического отклика на разных частотах выявили сильную дисперсию ϵ , как для номинально чистого, так и легированного кремнием титаната бария (рис. 3). Глубина дисперсии

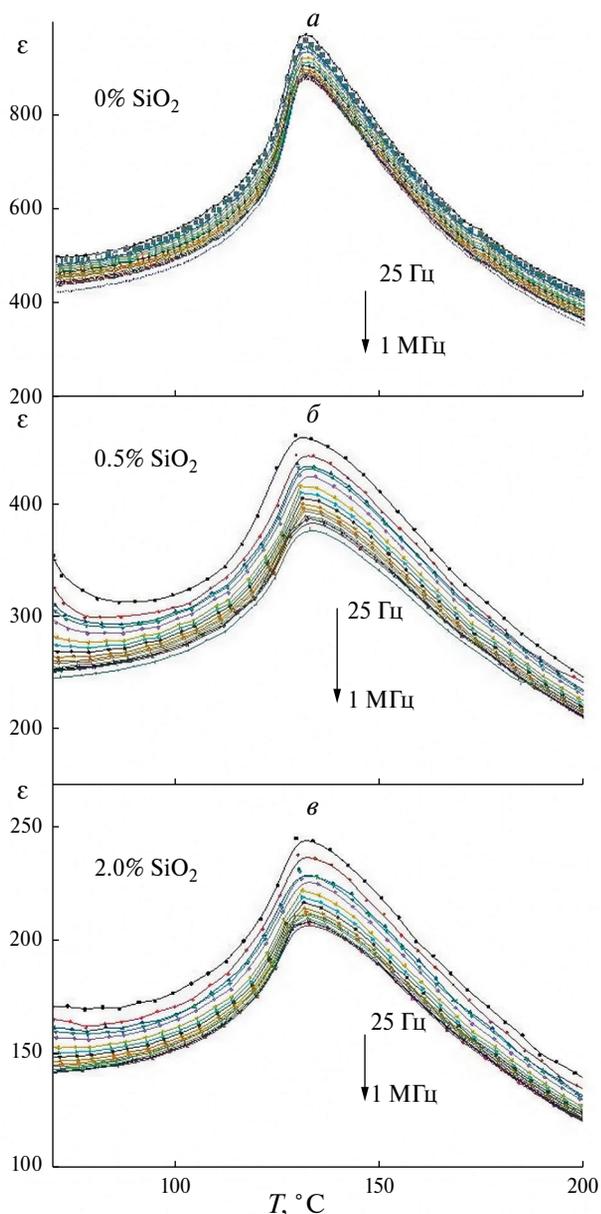


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для составов с концентрациями $x = 0.0$ (а), 0.5 (б), 2 мол. % (в), полученные на частотах 25 Гц — 1 МГц в ходе нагрева образцов.

диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon \approx \epsilon(25 \text{ Гц}) - \epsilon(1 \text{ МГц})$ зависит от температуры (рис. 4). В полярной фазе вклад в $\Delta\epsilon$ дает движение доменных и межфазных границ. Это подтверждается сильным возрастанием $\Delta\epsilon$ в окрестностях T_C и вблизи температуры перехода из тетрагональной в ромбическую фазу, реализующегося в BaTiO_3 около 10 °С [1–3]. В области сегнетоэлектрического фазового перехода отчетливо видны максимумы $\Delta\epsilon$, которые расположены на 1–2 °С ниже соответствующих T_C . Это обстоятельство свидетельствует о существенном вкладе динамики доменных границ в дисперсию диэлектрического отклика.

В случае номинально чисто BaTiO_3 выше T_C происходит быстрый спад $\Delta\epsilon$ с ростом температуры, тогда как в допированных кремнием образцах наблюдается относительно плавное убывание $\Delta\epsilon$ в достаточно широкой области температур. Размытие максимума $\Delta\epsilon$ в окрестностях T_C в допированных образцах, по-видимому, обусловлено вкладом релаксационной поляризации, характерной для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [2].

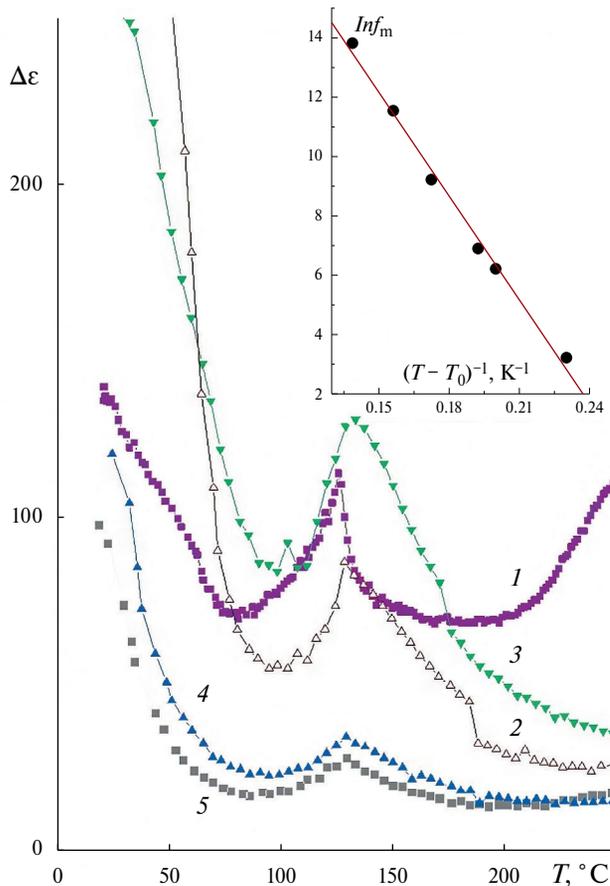


Рис. 4. Температурные зависимости $\Delta\epsilon$ для титаната бария, допированного оксидом кремния с $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4) и 5 мол. % (5). На вставке — зависимость $\ln f_m$ от $(T - T_0)^{-1}$.

В параэлектрической фазе выше 200 °С значительный вклад в дисперсию диэлектрического отклика в номинально чистом титанате бария дает механизм поляризации Максвелла — Вагнера, связанный с движением носителей заряда в межзеренном пространстве. Об этом косвенно свидетельствует возрастание $\Delta\epsilon$ с ростом температуры. Введение SiO_2 в BaTiO_3 ослабляет этот механизм благодаря уменьшению поверхностной проводимости зерен. Из рисунка 4 видно, что при температурах выше 200 °С глубина $\Delta\epsilon$ имеет тенденцию к уменьшению с ростом концентрации x .

Обратим внимание, что положение максимума ϵ для BaTiO_3 не зависит от частоты, тогда как в случае допированных SiO_2 образцов максимум ϵ смещается в сторону высоких температур с увеличением частоты измерительного электрического поля (рис. 3). Частоты f_m , соответствующие температурам максимума диэлектрической проницаемости (T_m) связаны эмпирическим законом Фогеля — Фулчера [20]:

$$f_m = f_0 \exp[-E/k(T_m - T_0)], \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T_0 — температура Фогеля — Фулчера, E и f_0 — параметры, имеющие размерность энергии и частоты, соответственно. Применимость закона Фогеля — Фулчера для описания зависимости положения максимума диэлектрической проницаемости на оси температур от частоты измерительного поля подтверждается линейной зависимостью $\ln f_m$ от $1/(T - T_0)$, изображенной на вставке к рисунку 4. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных данных для состава $\text{BaTi}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_3$ получена при следующих значениях параметров: $f_0 \approx 8 \cdot 10^{12}$ Гц, $T_0 \approx 392.7$ К и $E \approx 0.011$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента показал, что параметры кристаллической ячейки титаната бария (a и c), ее объем (V), а также степень ее тетрагональных искажений ($\alpha = c/a$) уменьшаются с увеличением содержания кремния при концентрациях $x \leq 1\%$. Это позволяет предположить, что при данных концентрациях x ионы Si^{4+} (ионный радиус 0.54 Å) замещают ионы Ti^{4+} (ионный радиус 0.75 Å) в решетке титаната бария с образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$.

При концентрации $x \geq 1\%$ растворимость кремния в титанате бария, по-видимому, достигает насыщения. При этом «избыточный» кремний, очевидно, локализуется на границах зерен в аморфном состоянии. Это обуславливает заметные уменьшения величин диэлектрической проницаемости материала и константы Кюри — Вейсса, а также понижение температуры Кюри — Вейсса.

Допирование BaTiO_3 кремнием приводит к снижению температуры сегнетоэлектрического фазового

перехода приблизительно на 1—2 °С и появлению некоторых признаков релаксорного сегнетоэлектрика: наблюдается размытие максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости в окрестности T_C , появляется зависимость его положения от частоты измерительного поля, которая может быть удовлетворительно описана эмпирическим соотношением Фогеля — Фулчера.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FZGM-2023-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокопало О.И., Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г. и др. Титанат бария. Ростов-на-Дону.: Изд. РГУ, 1970. 214 с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
4. Rabe K.M., Ahn C.H., Triscone J.-M. Physics of ferroelectrics: a modern perspective Berlin: Springer-Verlag, 2007. 388 p.
5. Толстых Н.А., Короткова Т.Н., Аль Джаафари Ф.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1196; Tolstykh N.A., Korotkova T.N., Al' Dzhaafari F.D. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 9. P. 1086.
6. Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 5. P. 3151.
7. Gatea H.A., Shoja S.J., Albazoni H.J. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2023. V. 75. P. 4470.
8. Weber U., Greuel G., Boettger U. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. No. 4. P. 759.
9. Ciomaga C.E., Calderone R., Buscaglia M.T. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. No. 3. P. 944.
10. Jeon H.-P., Lee S.-K., Kim S.-W. et al. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. No. 2—3. P. 185.
11. Wang J., Tang L., Shenn B., Zhai J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2261.
12. Zhang Y., Cao M., Yao Z. et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 67. P. 70.
13. Lu X., Tong Y., Talebinezhad H. et al. // Proc. 2017 ISAF IWATMD PFM. (Atlanta, 2017). P. 56.
14. Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
15. Diao C., Liu H., Hao H. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2261.
16. Al-jaafari F.M.D., Mohammed M.A., Shahad S.H. et al. // Ferroelectrics. 2023. V. 612. P. 144.

17. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1961. 604 с.
18. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/IonicRadius>.
19. *Landolt-Börnstein*. Group III Condensed Matter. V. 36A1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
20. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.

Influence of silicon dioxide on the structure and dielectric properties of barium titanate

L. N. Korotkov^{1,*}, N. A. Tolstykh¹, N. N. Borodin¹, M. A. Kashirin¹, R. G. Anisimov¹,
S. V. Popov², M. A. Pankova³

¹*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026, Russia*

²*Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, 394064, Russia*

³*Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Voronezh, 394065, Russia*

*e-mail: l_korotkov@mail.ru

The influence of silicon dioxide on the structure and dielectric properties of ceramic barium titanate was studied. The obtained results show that Si in concentrations up to 1 mol. % enters to the BaTiO₃ lattice, forming the BaTi_{1-x}Si_xO₃ solid solution. Doping barium titanate with silicon leads to a decrease in the size of the crystal cell, a slight diffuseness of the ferroelectric phase transition, a decrease in its temperature and the appearance of signs of a relaxer ferroelectric.

Keywords: ferroelectric, solid solution, phase transition, dielectric permittivity