УДК 666.65

РАЗРАБОТКА КОНДЕНСАТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Ba,Sr,Ca)TiO_3

Хрусталев А.Н.[1], Базарова В.Е.[1], Арбанас Л.А.[1], Верхова Е.Д.[1], Акиньшин И.Д.[1], Серова Е.К.[1], Холодкова А.А.[1,2], Грабеклис С.К.[1], Бондарев С.В.[3,4], Смирнов А.В.[1]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия, lywn@yandex.ru

[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

[3]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[4]Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия

Аннотация: керамические материалы на основе титанатов щелочноземельных металлов со структурой перовскита рассматриваются в качестве одной из наиболее перспективных систем для создания конденсаторных диэлектриков с регулируемыми электрофизическими характеристиками. Целенаправленное варьирование катионного состава в позиции A и B позволяет управлять значениями относительной диэлектрической проницаемости (ε) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) в широком концентрационном, температурном и частотном диапазонах. В настоящей работе представлены результаты экспериментального синтеза двойных и тройных твердых растворов на основе $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ во всем диапазоне концентраций.

Ключевые слова: диэлектрические конденсаторы, керамика, СВЧ-техника, твердые растворы, перовскиты, $BaTiO_3$.

I. ВВЕДЕНИЕ

Неотъемлемой частью современной радио- и электротехники являются конденсаторы, применяющиеся в фильтрах, накопителях энергии, устройствах согласования и многих других компонентах радиоэлектронной аппаратуры [1]. К ключевым свойствам материалов для конденсаторов относятся относительная диэлектрическая проницаемость (εr), тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) и удельное сопротивление, которые должны сохранять стабильность в рабочем частотном и температурном интервалах. Рабочие характеристики конденсатора меняются с изменением влажности и температуры, поэтому учет и прогнозирование этих параметров достаточно важны для проектирования изделий.

Система (Sr, Ca)TiO_3 является неограниченно растворимой, поэтому регулирование характеристик за счет создания твердых растворов возможно в диапазоне концентраций от 0 до 100%. Как известно, для системы $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ характерно изменение сингонии при изменении содержания допанта, так кубическая сингония находится в диапазоне $0 < x < 0{,}18$, при увеличении концентрации в диапазоне $0{,}18 < x < 0{,}48$ характерна тетрагональная сингония (T), для остальной области концентраций орторомбическая сингония (OR). Добавление небольшого количества ионов Ca^{2+} ($x < 0{,}1$) характер температурной и частотной зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь не изменяется. При этом при добавлении небольшого значения концентрации Ca^{2+} относительная диэлектрическая проницаемость незначительно увеличивается при комнатной температуре.

Система (Ba, Sr)TiO_3 также является неограниченно растворимой. При увеличении содержания иона Sr^{2+} относительная диэлектрическая проницаемость твердого раствора уменьшается. При этом пик εr уширяется и смещается в область низких температур. Такой эффект наблюдается ввиду того, что Sr^{2+} в твердом растворе (Ba, Sr)TiO_3 является добавкой-шифтером. Добавка Sr^{2+} смещает точку Кюри (T_c ($SrTiO_3$) = –168 °C, T_c ($BaTiO_3$) = 120-130 °C).

В отличие от твердого раствора на основе (Sr, Ca)TiO_3 и (Ba, Sr)TiO_3, твердые растворы на основе (Ca, Ba)TiO_3 ограниченно растворимы из-за разности ионных радиусов Ca^{2+} (rA = 1,34 Å) и Ba^{2+} (rA = 1,61 Å) [2].

II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез индивидуальных титанатов осуществляли твердофазным методом из карбонатов соответствующих щелочноземельных металлов ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$) и диоксида титана (TiO_2) в стехиометрических соотношениях. Предварительный обжиг проводили при температурах 1100°C.

Твердые растворы двойных (Ca,Sr)TiO_3, (Ba,Sr)TiO_3, (Ba,Ca)TiO_3 и тройных (Ba,Sr,Ca)TiO_3 составов получали путем смешивания синтезированных титанатов в требуемых мольных соотношениях. Образцы формовали методом полусухого прессования при удельном давлении 100 МПа и спекали на воздухе при температурах 1350–1500°C в течение 0 – 2 ч.

Исследование образцов проводилось методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопией. Рентгенограммы получали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра PowDIX 600 (ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ», Республика Беларусь). В качестве материала анода используется Cu с Ni-фильтром, анодное напряжение – 30 кВ, анодный ток – 10 мА. Съемку проводили в диапазоне 2θ: 5-80° со скоростью 3,5 °/мин с шагом 0,01°. Микроструктуру керамических образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zem 15C (Zeptoops, Китай). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, увеличение x500. Кажущуюся плотность керамики определяли методом Архимеда, относительную высчитывали отношением кажущейся плотности к истинной. За истинную плотность материалов принимали значения для $BaTiO_3$ 6,12 г/см^3, для $SrTiO_3$ 5,12 г/см^3, $CaTiO_3$ 4,1 г/см^3 для твердых растворов высчитывали по правилу аддитивности исходя из плотностей и соотношения выбранных компонентов. Диэлектрические измерения проводили на частотах 1 кГц и 100 кГц с использованием измерителя иммитанса.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В диапазоне температур 800–1100 °C определены оптимальные условия синтеза индивидуальных компонентов $BaTiO_3$ (BT), $SrTiO_3$ (ST) и $CaTiO_3$ (CT), обеспечивающих получение однофазных порошков для последующего синтеза твердых растворов системы (Ba,Sr,Ca)TiO_3. Методом рентгенофазового анализа подтверждено образование перовскитной структуры во всем исследованном диапазоне концентраций. Уточненные параметры элементарной ячейки свидетельствуют об изменении сингонии в зависимости от содержания ионов-допантов: при малых концентрациях Ca^{2+} и Sr^{2+} сохраняется тетрагональная сингония, характерная для $BaTiO_3$, тогда как увеличение доли Sr^{2+} и Ca^{2+} приводит к переходу к кубической и орторомбической сингониям соответственно, что согласуется с литературными данными для двойных систем (Ba,Sr)TiO_3 и (Sr,Ca)TiO_3.

Образцы, полученные при 1400°C в течении 1 часа демонстрирует немонотонную зависимость от состава, так с ростом содержания $CaTiO_3$ плотность закономерно снижается от ~5.75 г/см^3 у составов с большим содержанием $BaTiO_3$, до ~3.76 г/см³ у чистого $CaTiO_3$, что отражает замещение крупного бария более лёгким кальцием и соответствующее уменьшение параметра решётки, диэлектрическая проницаемость при этом также падает от ~1900 - 2300 в области $BaTiO_3$ до ~163 у $CaTiO_3$, а тангенс диэлектрических потерь в большинстве составов остаётся низким (0.0001–0.02), что говорит о сохранении малых потерь даже при столь высокой температуре. Добавление $SrTiO_3$ к $BaTiO_3$ сначала повышает εr с выраженными максимумами в тройных составах (например, 5407 при $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ и аномально высокое 13692 при $Ba_{0.6}Sr_{0.3}Ca_{0.1}TiO_3$), что может быть связано с прохождением через морфотропную область или фазовый переход, а затем при дальнейшем замещении бария стронцием и кальцием проницаемость снижается; плотность при этом ведёт себя более монотонно и в основном следует за уменьшением среднего ионного радиуса A - позиции.

Установлено, что частичное замещение Ba^{2+} на Sr^{2+} и Ca^{2+} позволяет целенаправленно регулировать диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в широком диапазоне значений, обеспечивая стабильность характеристик в рабочем температурном и частотном интервалах. Показано, что относительная плотность керамики, спеченной при 1400–1500 °C, достигает 95–97 % от теоретической, что обеспечивает воспроизводимость диэлектрических свойств. Полученные результаты подтверждают перспективность системы двойных и тройных твердых растворов (Ba,Sr,Ca)TiO_3 для создания конденсаторных материалов с регулируемыми электрофизическими характеристиками.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы методом твердофазного синтеза получены двойные и тройные твердые растворы на основе $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ во всем диапазоне концентраций. Определены оптимальные условия синтеза индивидуальных компонентов (BT, ST, CT) в интервале температур 800–1100 °C и условия спекания керамики при 1400–1500 °C, обеспечивающие получение плотных образцов с относительной плотностью до 95–97 %.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено образование перовскитной структуры и установлено изменение сингонии в зависимости от содержания ионов-допантов: при малых концентрациях Ca^{2+} и Sr^{2+} сохраняется тетрагональная сингония, характерная для $BaTiO_3$, тогда как

увеличение доли Sr^{2+} и Ca^{2+} приводит к переходу к кубической и орторомбической сингониям соответственно.

Показано, что зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от состава имеют экстремальный характер в области малого содержания иона Ca^{2+}. Наибольшие значения εr (>700) достигнуты для составов с содержанием Ba^{2+} > 40 мол. %, Sr^{2+} < 60 мол. % и Ca^{2+} < 40 мол. %. Введение избытка Sr^{2+} и Ca^{2+} снижает εr до значений 300–400, а минимальные значения (180–300) характерны для составов на основе $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$.

Установлено, что целенаправленное варьирование катионного состава в позиции A позволяет регулировать значения относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком концентрационном, температурном и частотном диапазонах. Полученные результаты подтверждают перспективность системы двойных и тройных твердых растворов $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ для создания конденсаторных материалов с регулируемыми электрофизическими характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках проекта Государственного Задания № FWES-2026-0020.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Г. Пономарев, В. Е. Базарова, И. Д. Акиньшин и др. Керамика со сверхвысокими значениями диэлектрической проницаемости: составы, методы синтеза и свойства при низких и средних частотах // Стекло и керамика. – 2024. – Т. 97, № 3(1155). – С. 44-59. – DOI 10.14489/glc.2024.03.pp.044-059.

[2] А. Н. Хрусталев, В. Е. Базарова, Е. Д. Верхова и др. Диэлектрические свойства твердых растворов титанатов щелочноземельных металлов структуры перовскита // Стекло и керамика. – 2025. – Т. 98, № 5(1169). – С. 41-55. – DOI 10.14489/glc.2025.05.pp.041-055.

DEVELOPMENT OF CAPACITOR MATERIALS BASED ON THE SOLID SOLUTION SYSTEM $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$

A.N. Khrustalev[1], V.E. Bazarova[1], L.A. Arbanas[1], E.D. Verkhova[1], I.D. Akin'shin[1], E.K. Serova[1], A.A. Kholodkova[1,2], S.K. Grabeklis[1], S.V. Bondarev[3,4], A.V. Smirnov[1]

[1]MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia, lywn@yandex.ru

[2]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

[3]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

[4]Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Krasnoyarsk, Russia

Abstract: ceramic materials based on alkaline earth metal titanates with a perovskite structure are considered to be one of the most promising systems for creating capacitor dielectrics with tunable electrophysical characteristics. Purposeful variation of the cation composition in the A and B sites allows controlling the values of relative permittivity (ε) and dielectric loss tangent (tgδ) over a wide concentration, temperature, and frequency range. This work presents the results of experimental synthesis of binary and ternary solid solutions based on $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, and $BaTiO_3$ across the entire concentration range.

Keywords: dielectric capacitors, ceramics, microwave engineering, solid solutions, perovskites, $BaTiO_3$ (barium titanate).