

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

ОТРИМАННЯ ОБ'ЄМНИХ ТА ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Золь–гель методом одержано наночастки, об'ємні керамічні та тонкоплівкові матеріали на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Вивчено хімічні процеси, що відбуваються при формуванні золь–гель розчину; фазові перетворення при синтезі твердих розчинів; вплив умов термообробки на щільність плівкових матеріалів. Досліджено діелектричні характеристики об'ємних керамічних матеріалів на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ у радіочастотному діапазоні.

Ключові слова: золь–гель метод, наночастки, тонкі плівки, термоудар, діелектричні характеристики.

ВСТУП. Тверді розчини ніобатів–танталатів аргентуму $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) зі структурою перовськіту демонструють значний потенціал для використання їх в якості сегнетоелектричних, п'єзоелектричних та нелінійних діелектричних матеріалів при створенні компонентів радіотехніки [1–3]. Зокрема, в параелектричному стані для об'ємних керамічних матеріалів на основі ANT характерні високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \sim 200\text{--}500$), низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4}$) та відносно високі значення коефіцієнту нелінійності (10–20 %) у широкому частотному діапазоні [3, 4]. Завдяки цьому тверді розчини ANT можна застосувати при розробці електрокерованих компонентів приладів зв'язку [1].

Проте успішному впровадженню матеріалів на основі твердих розчинів ANT перешкоджає їх термічний розклад, який спостерігається при температурах, нижчих за температуру спікання кераміки, та супроводжується утворенням металічного срібла, що негативно відображається на властивостях матеріалу [5]. Щоб запобігти відновленню срібла, використовують для спікання активні дрібнодисперсні порошки вихідного твердого розчину [6]. Дрібнодисперсні порошки, в свою чергу, можна отримати “м'якими” методами синтезу, наприклад золь–гель методами [7]. В той же час золь–гель методи дозволяють синтезувати плівкові матеріали з контрольованою стехіометрією [8]. Одержання сегнетоелектричних та нелінійних діелектричних матеріалів у плівковому вигляді значно розширює перспективи їх застосування: дозволяє зменшити розміри кінцевих виробів, знизити керуючі

напруги в електрокерованих елементах техніки зв'язку, зменшити витрати вихідних матеріалів.

Однак для успішної розробки матеріалів та технологій їх отримання необхідно дослідити та чітко контролювати кожну стадію, починаючи від процесів, що протікають при формуванні золь–гель розчину, і закінчуючи дослідженням структури та властивостей кінцевого матеріалу.

Мета даної роботи — одержання керамічних та плівкових матеріалів на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ золь–гель методом, дослідження хімічних процесів, що протікають при формуванні золь–гель розчину, фазових перетворень при синтезі твердого розчину ANT у вигляді порошку, об'ємної кераміки та плівок, вивчення діелектричних властивостей цих матеріалів.

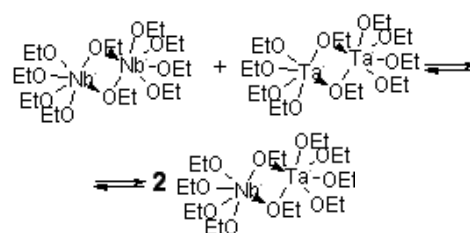
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА В якості вихідних реагентів використано етилати ніобію і танталу: $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, нітрат аргентуму, розчинник — ацетонітрил CH_3CN . Ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) додавали для стабілізації розчину (запобігання гідролізу етилатів металів). Нітрат аргентуму розчиняли в ацетонітрилі. Необхідні кількості етилатів ніобію і танталу змішували окремо та прибавляли до них ацетилацетон. Після цього розчини нітрату аргентуму в ацетонітрилі та етилатів ніобію і танталу в ацетилацетоні змішували. Розчин використовували для одержання наночасток та нанесення тонких плівок. Для отримання наночасток розчин упарювали та піддавали піролізу при 400°C . Наночастки прожарювали в діапазоні температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$ та застосовували для одержання об'ємних керамічних матеріалів. Для цього до на-

ночасток додавали пластифікатор — 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували циліндричні заготовки, які спікали в діапазоні температур 1000—1100 °С протягом 2—4 год. Тонкі плівки наносили методом спілкоатінгу (spin coating) на підкладки з полікристалічного α - Al_2O_3 в 1—5 шарів. Висушування та термообробку тонких плівок перед нанесенням наступного шару проводили двома шляхами. В першому випадку їх висушували при 150—200 °С протягом 30 хв і потім покривали наступним шаром. Після цього плівки прожарювали в діапазоні температур 550—1000 °С. У другому випадку між нанесенням кожного шару плівки піддавали термоудару: свіжнанесену плівку вводили в розігріту до 500 °С піч, витримували 30 хв. Після нанесення необхідної кількості шарів плівку прожарювали в діапазоні температур 550—1000 °С.

Хімічні процеси, що відбувалися при формуванні золь-гель розчину, вивчали методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу (Avance 400 Bruker) на ядрах ^1H . Одержані порошки досліджували методом термічного аналізу (TGD-TA92 Setaram). Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-4). Мікроструктуру об'ємної кераміки та тонких плівок досліджували методом електронної мікроскопії (SEM JSM 5800, JEOL, Токуо, Япон). Діелектричні характеристики об'ємних матеріалів (ϵ , $\text{tg}\delta$) у радіочастотному діапазоні визначали за допомогою вимірювача добротності Tesla VM 560.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Хімічні процеси, що відбувалися у золь-гель розчині, досліджували методом ЯМР-спектроскопії. На спектрі ЯМР ^1H етилатів ніобію та танталу показав-

но, що сигнали як метильних (1.00 для етилату ніобію і 0.77 м.ч. для етилату танталу), так і метиленових груп (4.20 для етилату ніобію та 4.03 м.ч. для етилату танталу) етилат-аніонів є доволі уширеними (рис. 1, криві 1, 2). Подібне уширення сигналів свідчить про утворення димерів або більш складних асоціатів [8] і вказує на високу лабільність даних лігандів [9]. При змішуванні етилатів ніобію і танталу на спектрі ЯМР ^1H спостерігається усереднення сигналів від протонів метильних та метиленових груп (крива 3), тобто відбувається взаємний обмін іонами металів між асоціатами:



Після додавання ацетилацетону на спектрах з'являються сигнали від метильних груп молекул ацетилацетону, сполучених з карбонільним атомом карбону (уширений сигнал при 3.41 м.ч.) та сигнал від гідроксильних груп молекул етанолу (5.50 м.ч.), які з'являються внаслідок переходу протонів від енольної форми ацетилацетону до етилат-аніонів з утворенням молекул етанолу. На спектрі також присутні уширені сигнали при 3.84 та 4.29 м.ч., які можна віднести до метиленових груп утвореного етанолу та до метильних груп молекул ацетилацетону, що беруть участь в координації до іонів ніобію і танталу. Значне уширення вказаних сигналів свідчить про динамічну рівновагу хімічних процесів у даній системі: відбувається постійний обмін між асоціатами ніобію і танталу як іонами металів, так і етилат-аніонами з молекулами ацетилацетону:

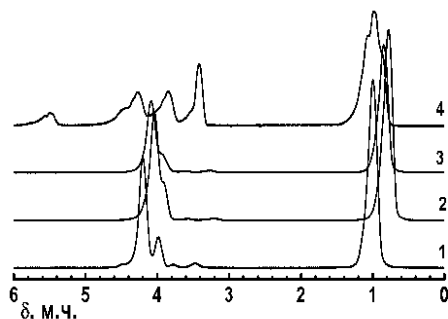
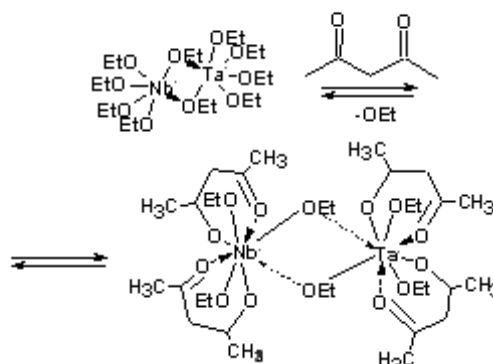


Рис. 1. ЯМР ^1H спектри етилатів ніобію (1), танталу (2), їх суміші (3) та розчину етилатів ніобію і танталу в ацетилацетоні (4).

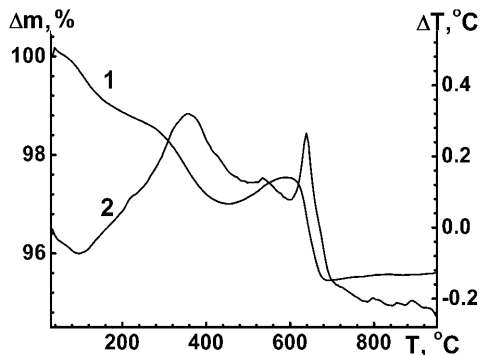


Рис. 2. Дані термогравіметричного (1) та диференційно-термічного (2) аналізів продуктів піролізу АНТ.

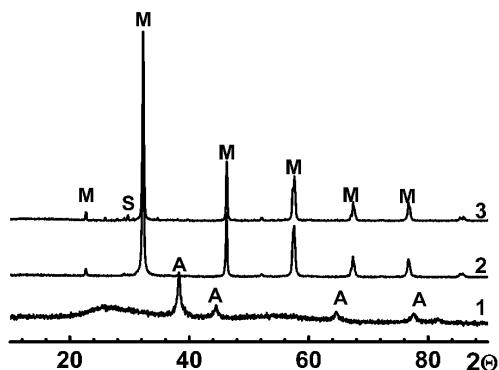
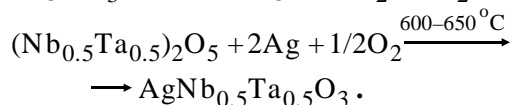
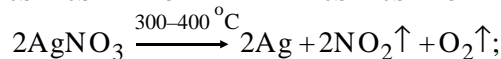
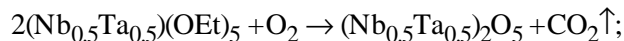


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми порошоків АНТ, прожарених при 500 (1), 650 °С (2) та кераміки такого ж складу, спеченої при 1100 °С (3). М — АНТ, S — $\text{Ag}_4(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{22}$, А — металічне срібло.

Входження ацетилацетону в координаційну сферу ніобію і танталу сприяє підвищенню опірності даної системи до гідролізу, адже, як відомо, ацетилацетонати *d*-металів є значно стійкішими до гідролізу, ніж алкоголяти [8].

Для вивчення фазових перетворень при синтезі твердого розчину АНТ розчин упарювали та піддавали піролізу при 300–400 °С. Продукт піролізу прожарювали при 600–800 °С. Згідно з результатами термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів (рис. 2), втрата маси та перший екзотермічний пік спостерігаються в діапазоні температур 350–400 °С і пов'язані з окисненням органічних компонентів розчину та розкладанням нітрату аргентуму, що за даними РФА супроводжується утворенням металічного срібла (рис. 3, крива 1). Зростання маси при 550–600 °С пов'язане з окисненням металічного срібла. Основна втрата маси при прожарюванні продуктів піролізу спостерігалася при 600–650 °С і бу-

ла обумовлена згоранням залишків органічних компонентів, а екзотермічний пік при цій температурі свідчить про формування кристалічної фази АНТ, що узгоджується з даними РФА (рис. 3). Жодних додаткових фаз при цьому виявлено не було. Хімічні перетворення, що при цьому відбувалися, можна зобразити наступними реакціями:



Однофазний порошок використовували для одержання кераміки, яку спікали в діапазоні температур 1000–1100 °С. За результатами РФА (рис. 3, крива 3) та електронної мікроскопії (рис. 4) отримані керамічні зразки характеризувалися вмістом незначної кількості (<3 %) додаткової фази $\text{Ag}_4(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{22}$ і не містили металічного срібла. Одержані керамічні зразки демонстрували високі значення густини — 6.9–7.1 г/см³. Розмір зерен кераміки при цьому становив 1–5 мкм (рис. 4). Таким чином, показано можливість отримання щільної однофазної кераміки АНТ в атмосфері повітря, яка б не містила металічного срібла.

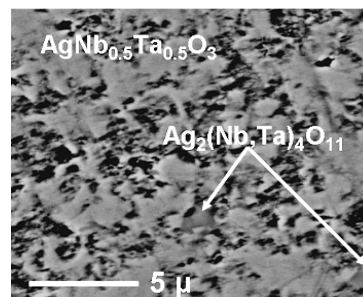


Рис. 4. Мікрофотографія шліфів кераміки $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, спеченої при 1100 °С протягом 3 год.

Одержаний вище розчин використано для нанесення тонких плівок методом спінокоатінгу на підкладки з полікристалічного Al_2O_3 . Виявлено суттєві відмінності між процесами формування кристалічної фази АНТ у вигляді наночастинок та тонких плівок. Показано, що основна фаза $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, як і у випадку з наночастинками, формується при 600–650 °С, однак при цьому утворюється ряд додаткових кристалічних фаз: $\text{Ag}_4(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{22}$ та $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$ (рис. 5),

кількість яких збільшується з підвищенням температури термообробки плівок. Наявність даних фаз, імовірно, пов'язана з випаровуванням срібла, чому сприяє мала товщина плівок та значна площа їх поверхні.

Досліджено вплив умов термообробки плівок на їх щільність. Встановлено, що при повільному висушуванні тонких плівок зростає в'язкість гелеутворюючого розчину. Подальше висушування в'язкої маси супроводжується її розтріскуванням, в результаті чого виникають пори і тріщини (рис. 6, а). В той же час застосування термоудару — нагріву щойно нанесеної плівки зі швидкістю 100–200 °C/хв — дозволяє значно підвищити щільність плівки: зменшити кількість пор, тріщин, запобігти відшаруванню плівки від підкладки (рис. 6, б). Такий вплив термоудару можна пояснити швидким руйнуванням органічних компонентів розчину. Показано можливість контролювати товщину нанесених плівок. Так, залежно від кількості нанесених шарів товщина плівок коливалася від 120 нм у випадку одношаро-

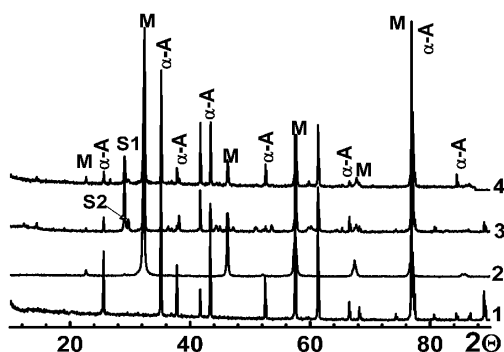


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми підкладки (1) порошку ANT, прожареного при 650 °C (2), плівок, прожарених при 650 (3) та 750 °C (4). α-A — Al₂O₃, M — ANT, S1 — Ag₄(Nb,Ta)₈O₂₂, S2 — Ag₂(Nb,Ta)₄O₁₁.

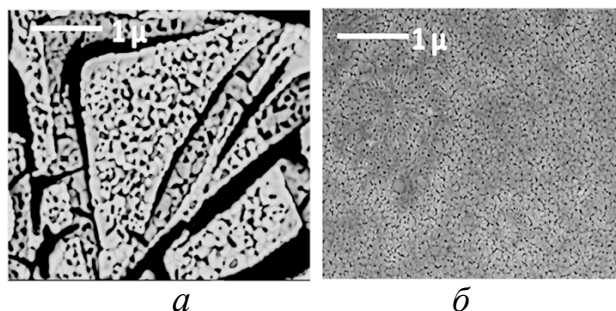


Рис. 6. SEM-зображення поверхні тонких плівок AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃, отриманих при повільному висушуванні (а) та при застосуванні термоудару (б).

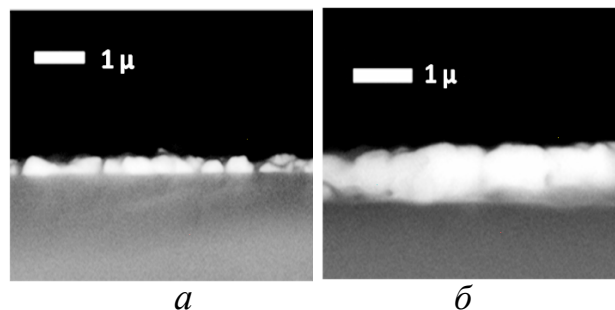


Рис. 7. SEM-зображення поверхні тонких плівок AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃: одношарової (а) та п'ятишарової (б).

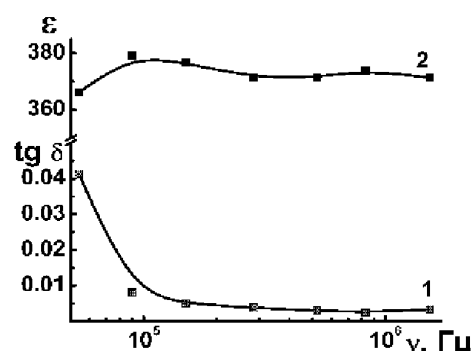


Рис. 8. Частотні залежності діелектричної проникності (1) та тангенса діелектричних втрат (2) кераміки на основі твердого розчину AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃, спеченої при 1100 °C протягом 3 год.

вих плівок (рис. 7, а) до 450 нм для п'ятишарових (рис. 7, б). Розмір зерен плівок, прожарених при 800 °C, становить 50–100, прожарених при 1000 °C — близько 200–300 нм.

Проведено вимірювання діелектричних характеристик керамічних матеріалів у радіочастотному діапазоні. Ці матеріали характеризувалися значеннями діелектричної проникності в межах $\epsilon \sim 320\text{--}370$, низькими значеннями тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$ та відсутністю частотної дисперсії діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні (рис. 8). Отримані результати свідчать про можливість використання одержаних матеріалів при розробці компонентів техніки зв'язку.

ВИСНОВКИ. Одержано наночастки, об'ємні керамічні матеріали та тонкі плівки на основі твердого розчину AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃. Встановлено, що при формуванні золь-гель розчину на основі етилатів ніобію і танталу утворюються димери та більш складні асоціати, між якими відбувається постійний обмін іонами ніобію і танталу. Показано можливість підвищення стійкості одер-

жаної розчинної системи за рахунок утворення ацетилацетонатів ніобію і танталу. Встановлено, що використання золь–гель методу дозволяє отримувати на повітрі щільні однофазні керамічні матеріали на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Виявлено відмінності у фазовому складі об'ємної кераміки та тонких плівок на основі $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Визначено, що тонкі плівки містять додаткові фази $\text{Ag}_4(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{22}$ та $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$. Застосування термоудару дозволяє суттєво підвищити щільність тонких плівок. Одержані об'ємні керамічні матеріали на основі $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ демонструють у радіочастотному діапазоні відносно високі значення діелектричної проникності $\epsilon \sim 320370$ та низькі значення діелектричних втрат $\text{tg}\delta \sim 10^{-3}$.

РЕЗЮМЕ. Золь–гель методом получені наночастиці, об'ємні керамічні матеріали і тонкі плівки на основі твердого розчину $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Изучены химические преобразования, происходящие при формировании золь–гель системы; фазовые превращения при формировании твердых растворов $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$; влияние условий термообработки на плотность тонких пленок. Исследованы диэлектрические характеристики объемных керамических материалов на основе твердого раствора $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ в радиочастотном диапазоне.

Ключевые слова: золь–гель метод, наночастиці, тонкі плівки, термоудар, діелектричні характеристики.

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

SUMMARY. Nanoparticles, bulk ceramic materials and thin films based on $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ solid solutions have been obtained by sol–gel method. The chemical transformations accompanying the sol–gel system formation have been investigated. Phase transformations occur the solid solutions $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ form have been studied. Temperature annealing conditions effects on thin films density have been investigated. Dielectric properties of $\text{AgNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ based bulk ceramic materials have been examined.

Keywords: sol–gel method, nanoparticles, thin films, thermal shock, dielectric characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**, № 7. -P. 2549—2560.
2. Valant M., Suvorov D., Meden A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -**82**, № 1. -P. 88—93.
3. Volkov A.A., Gorshunov B.P., Komandin G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1995. -**7**, № 4. -P. 785—793.
4. Petzelt J., Kamba S., Buixaderas E. et al. // Ferroelectris. -1999. -**223**, № 1. -P. 235—246.
5. Valant M., Axelsson A.K., Bin Zou, Alford N. // J. Materials Res. Soc. -2007. -**22**, № 6. -P. 1650—1655.
6. Xiao M., Wu X.W., Song K.X. // Key Eng. Materials. -2005. -**280–283**, № 12. -P. 15—17.
7. Telli M.B. Doct Thes. -The Pennsylvania State University, USA, 2005.
8. Bradley D.C., Hakravarti B. N., Wardlaw W. // J. Chem. Soc. -1956. -**24**, №5. -P. 2381—2384.
9. Mehrotra R.C., Kapoor P.N. // J. Less-Common Metals. -1966. -**10**, № 1. -P. 354—361.

Надійшла 01.12.2015