

Композитные структуры «сегнетоэлектрик/магнитное стекло»

А.В. Тумаркин¹, Н.Г. Тюрнина², З.Г. Тюрнина², О.Ю. Синельщикова², С.И. Свиридов²,
А.Г. Гагарин¹, Е.Н. Сапего¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376
Санкт-Петербург, Россия
avtumarkin@yandex.ru

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Другим подходом к формированию сегнетоэлектрических композитных структур является введение сегнетоэлектрических частиц в поровое пространство стеклянных матриц, что позволяет регулировать размер, форму и относительное расположение сегнетоэлектрических включений путем выбора типа матрицы. Преимуществом данных подходов является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники.

Целью данной работы является изучение возможностей создания стеклокерамических сегнетоэлектрических структур на основе титаната бария-стронция, введенного в поровое пространство железосиликатного стекла; на получение стеклокомпозитов путем низкотемпературного спекания предварительно синтезированного BaTiO_3 и калийжелезосиликатного стекла (KFeSi), а также характеристика структуры и электрических свойств композитов на сверхвысоких частотах.

Для формирования пористых стекол ионообменную обработку модельных стеклянных пластин проводили в расплавах NaNO_3 и LiNO_3 при температуре 450°C с изотермической выдержкой в течение 9 часов. Затем пористые стекла помещали в золь, содержащий сегнетоэлектрик $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) и выдерживали в нем при температуре 80°C в течение 2 часов. После пропитки стекло подвергали термообработке при 500°C в течение 3 часов на воздухе, в течение которой происходила кристаллизация титаната бария-стронция. Процедуру замачивания стеклянного образца в золе с последующей термообработкой повторяли 2 раза. После подготовки образцов некоторые из них отжигали в потоке кислорода при 500°C в течение 2 часов с целью повышения кристалличности титаната бария-стронция.

Рентгеновские данные свидетельствуют о наличии кристаллического оксида железа как в исходном стекле, так и в пористом стекле после ионного обмена. Ионный обмен в расплаве NaNO_3 приводит к снижению содержания кристаллической фазы оксида железа в стекле NaFeSi . Напротив, наличие достаточно интенсивных рефлексов оксида железа в пористом стекле LiFeSi свидетельствует о перераспределении кристаллических фаз оксида железа в результате ионного обмена. Методом Мёссбауэровской спектроскопии определено зарядовое состояние железа в пористом стекле и, следовательно, тип оксида железа - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На основании порометрических данных и результатов электронной микроскопии можно предположить, что стекло, подвергнутое ионному обмену в расплаве LiNO_3 , имеет более развитую пористую структуру, что положительно сказывается на эффективности введения в него титаната бария-стронция. Пропитка пористых стекол золем BST приводит

к равномерному заполнению пор и образованию достаточно однородной поверхности без значительных полостей. Полученные стеклокерамические структуры характеризуются диэлектрической проницаемостью 50-100 и потерями в зависимости от способа получения пористого стекла и высокотемпературной обработки.

Отжиг стеклокерамических структур в кислородной среде положительно влияет на их электрические характеристики. Стеклокерамические структуры NaFeSi/BST демонстрируют незначительное увеличение диэлектрической проницаемости и снижение потерь от 0.025 до 0.01 после высокотемпературной обработки в кислороде. Структуры LiFeSi/BST выглядят более предпочтительно: диэлектрическая проницаемость увеличивается с 60 до 100, а потери в результате отжига уменьшаются более чем в три раза, с 0.05 до 0.02.

Для получения стеклокерамических композитов исходное стекло KFeSi измельчалось в планетарной мельнице в течение 20 мин со скоростью 350 об/мин и смешивалось с порошком BaTiO₃ (10-99 масс%). Для улучшения механических свойств полученных стеклокерамических композитов, спрессованные таблетки были термообработаны при температуре 630°C, в течение 60 минут.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы представляют собой смесь KFeSi стекла, сегнетоэлектрического BaTiO₃ и диэлектрических полититанатов бария; соотношение последних определяет электрические свойства композитов. В зависимости от содержания титаната бария, исследуемые образцы демонстрируют диэлектрическую проницаемость от 50 до 270 при уровне диэлектрических потерь 0.1-0.02.

Для исследуемых образцов, подверженных отжигу, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и рост управляемости на 10-25% при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в два раза.

Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава 70 масс% ВТО/30 масс% KFeSi, демонстрирующий минимальные значения пористости и максимальные значения микротвердости. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25% с 200 до 250, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в два раза с 0.06 до 0.03 в результате отжига в кислородной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-07-00600.