

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ КЕРАМИКИ

А.К. КОСТАНЯН¹, К.А. САРГСЯН¹, Г.С. КАРАХАНИЯН¹,
А.А.МУРАДЯН², А.Н. АВАГЯН¹, В.С. АРУТЮНЯН^{3*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна
НАН Армении, Ереван, Армения

²Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

³Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: vharut@ysu.am

(Поступила в редакцию 3 сентября 2025 г.)

Проведены исследования структуры, морфологии и диэлектрических свойств поликристаллических образцов боратного соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, синтезированных методом твердофазных реакций. Изучено влияние термического обжига в температурном интервале 1000–1250°C на морфологию зерен, пористость, объемную плотность и диэлектрические свойства образцов $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Диэлектрические свойства исследовались в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц. Проанализированы частотные зависимости диэлектрической константы и диэлектрических потерь и влияние температуры обжига на эти зависимости. Для образца с наибольшей объемной плотностью (обжиг при температуре 1250°C в течение 2 час) получено, что диэлектрическая константа и диэлектрические потери при 1 МГц соответственно равны 22.36 и 10.5×10^{-3} . Синтезированная керамика $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как перспективный материал для изготовления подложек интегральных схем и керамических конденсаторов.

1. Введение

Бораты состава $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, а $\text{N} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ti}$) с доломитоподобной структурой [1] обладают диэлектрическими свойствами [2]. Эти боратные соединения, а также керамические композитные материалы, синтезированные на их основе, относятся к классу диэлектриков с низкой микроволновой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r \sim 5\text{--}25$) и малым тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \sim 10^{-5}\text{--}10^{-2}$) [2–6] и представляют большой практический интерес для разработки 5G коммуникационных устройств в миллиметровом диапазоне, а также в качестве стабильных подложек для СВЧ-интегральных схем [5–7]. Установлено, что низкая диэлектрическая проницаемость боратных соединений $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ в основном обусловлена очень низкой поляризуемостью ($0.05 \text{ \AA}^3$) ионов бора [5], что очень важно при интерпретации диэлектрических свойств этих материалов. В разработках различных технических устройств боратные соединения $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ используются как в чистом виде [5, 7], так и в виде композиционных материалов с малой добавкой $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ [2, 4, 8]. Оптимальное содержание этих добавок (порядка нескольких процентов) в соединениях $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ способствует существенному снижению эффективной температуры

спекания зерен при термическом обжиге, что делает эти соединения востребованными в LTCC технологиях композитных материалов, требующих низких температур обжига ($< 900^\circ$) [2, 4, 6, 8].

Среди боратных соединений $MN(BO_3)_2$ наименее изучены диэлектрические свойства соединения $BaZr(BO_3)_2$, которые исследованы только в двух работах [2, 3]. В работе [2] показано, что для обожженных при температурах $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ образцов $BaZr(BO_3)_2$ в микроволновом диапазоне частот $7.4\text{--}16$ ГГц диэлектрическая проницаемость изменяется в узкой области $10.7\text{--}12$, в то время как для диэлектрических потерь разброс довольно существенный. В работе [3] исследованы диэлектрические характеристики $BaZr(BO_3)_2$ при частоте 1 МГц и показано, что при изменении температуры обжига синтезированных образцов этого материала в интервале $1080\text{--}1250^\circ\text{C}$ величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь варьируют соответственно в интервалах $11\text{--}13$ и $0.08\text{--}0.85$. Важно отметить, что в работе [3] во всех образцах наряду с основной фазой $BaZr(BO_3)_2$ содержались также вторичные фазы $BaZrO_3$ и ZrO_2 , влияние которых на измеренные диэлектрические характеристики $BaZr(BO_3)_2$ в этом исследовании не проанализированы (не исключено, что это влияние существенное). В работе же [2] значительное возрастание диэлектрических потерь в образцах $BaZr(BO_3)_2$, обожженных при температурах 1250 и 1300°C , предположительно обусловлено содержанием также вторичной фазы $BaZrO_3$. Таким образом, из обсуждения результатов вышеотмеченных работ [2, 3] следует, что возникает необходимость разработок таких условий синтеза соединения $BaZr(BO_3)_2$, которые бы позволили получить образцы без содержания вторичных фаз и нежелательных примесей. Это даст возможность для исследований различных физических свойств и, в частности, диэлектрических характеристик соединения $BaZr(BO_3)_2$, данные о которых в широких радиочастотных и микроволновых диапазонах отсутствуют в литературе. В свою очередь, знание надежных данных о диэлектрических характеристиках соединения $BaZr(BO_3)_2$ позволит с высокой точностью установить степень влияния этих характеристик на общие диэлектрические свойства широко используемых микроволновых диэлектрических керамик (например, диэлектрических керамик на основе $Ba_2Ti_9O_{20}$ и $BaZrO_3$), содержащих $BaZr(BO_3)_2$ в качестве вторичной фазы [9, 10].

Целью настоящей работы является разработка методики твердофазного синтеза соединения $BaZr(BO_3)_2$ высокой чистоты, а также исследование структурных свойств и диэлектрических характеристик этого материала в радиочастотном диапазоне $1\text{--}10$ МГц.

2. Эксперимент

2.1. Процедура изготовления образцов

Синтез образцов $BaZr(BO_3)_2$ осуществлялся методом твердофазного спекания с использованием реагентов $BaCO_3$, ZrO_2 и H_3BO_3 аналитической чистоты. Взвешенные в стехиометрическом соотношении реагенты смешивались и подвергались мокрому помолу в керамической мельнице с циркониевыми шарами диаметром 10 мм в течение 12 час с использованием дистиллированной воды в качестве диспергатора. Средний размер частиц после помола составлял $2\text{--}2.5$ мкм. Смешанный и измельченный порошок после сушки подвергался обжигу

в воздушной атмосфере при 1000°C в течение 2 час для синтеза фазы $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Для измерения физических параметров (плотность, термический коэффициент линейного расширения, диэлектрические характеристики) обожженный при температуре 1000°C порошок $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ перемалывался в течение 12 час в шаровой мельнице до получения мелкодисперсного порошка с размером частиц приблизительно 1–1.5 мкм. К мелкодисперсному порошку добавлялся водный раствор связующего поливинилового спирта с концентрацией 2.5 вес%, и из полученного пресс-порошка методом прессования при давлении 100 МПа были изготовлены образцы в виде дисков диаметром 20 и 30 мм и толщиной до 2 мм, а также цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 25 мм. Изготовленные образцы были подвергнуты термообработке в муфельной печи Nabertherm LT 5/13 при температуре 500°C в течение 0.5 час для удаления связующего материала, а затем обжигались в воздушной атмосфере при температурах 1000, 1150 и 1250°C в течение 2 час. В процессе обжига образцов скорость повышения температуры составляла 5°C/мин. Охлаждение образцов проводили в режиме выключенной печи. Для простоты изложения в последующих разделах настоящей статьи образцы, обожженные при температурах 1000, 1150 и 1250°C, обозначаются соответственно как образцы А, В и С.

2.2. Методы исследования образцов

Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием рентгенодифракционных измерений на дифрактометре Rigaku SmartLab с источником излучения $\text{CuK}\alpha$. Изображения образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Prisma E (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Инфракрасные (ИК) спектры образцов зарегистрированы на спектрометре Nicolet iS50 FTIR. Термический коэффициент линейного расширения образцов измерен на dilatометре Linseis L75 HX 1600. Объемная плотность образцов определялась методом Архимеда. Диэлектрические характеристики образцов измерены с использованием прибора LCR Meter 6630 на дискообразных образцах с нанесенным слоем серебра.

Цилиндрические образцы использованы в СЭМ исследованиях и для измерения коэффициента термического линейного расширения, а образцы в виде дисков – в остальных исследованиях.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные исследования

Рентгенодифракционные спектры, полученные от образцов А, В и С очень схожи по угловым положениям и интенсивностям дифракционных пиков. Поэтому ограничимся анализом спектра, полученного от образца С (рис.1), предполагая, что результаты этого анализа в равной степени относятся и к образцам А и В. Рентгенодифракционный спектр, приведенный на рис.1, показывает формирование боратного соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [1] в результате твердофазной реакции исходных реагентов. В этом спектре все дифракционные пики, кроме слабого пика с угловым положением 28.5°, принадлежат соединению $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Наиболее интенсивные дифракционные пики с угловыми положениями 22.49, 29.10, 34.49, 41.79 и 47.75° соответствуют отражениям (104), (1–18), (110), (2 –24) и

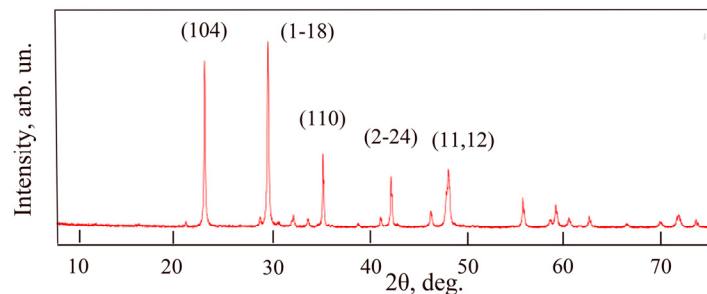


Рис.1. Рентгенодифракционный спектр образца С.

(11,12) соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [1]. Слабый дифракционный пик спектра с $2\theta = 28.5^\circ$ принадлежит соединению ZrO_2 с моноклинной структурой (согласно JCPDS файлу No. 81–1314), то есть одному из исходных реагентов, очень малая остаточная часть которого (~1 вес%) сохранилась в образце. Таким образом, рентгенодифракционный анализ показывает во всех трех образцах А, В и С практически одинаковое содержание доминирующей фазы $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ и вторичной фазы ZrO_2 (~1 вес%).

3.2. СЭМ изображения

На рис.2 приведены СЭМ изображения, полученные от образцов А и С. Для изучения морфологии зерен и пористости в объемных областях образцов СЭМ изображения на рис.2 были получены от поверхностей сколов. СЭМ исследования показали морфологическую схожесть образцов В и С, поэтому данные СЭМ

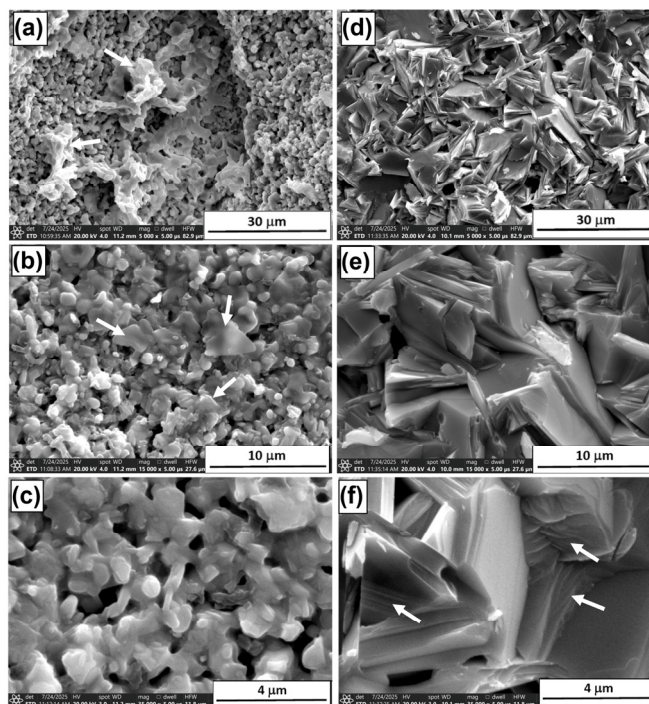


Рис.2. СЭМ изображения различного увеличения, полученные от образцов А (a–c) и С (d–f).

исследований образца В не приводятся.

На рис.2а–с приведены СЭМ изображения, полученные от образца А при трех различных увеличениях. Изображение с наименьшим увеличением (рис.2а) показывает, что образец состоит из двух типов объёмных областей: областей, в которых индивидуальные зерна различимы, и областей сильного спекания зерен (области второго типа указаны стрелками). На изображении со средним увеличением (рис.2б) видно, что морфология частиц неоднородна: большая часть зерен обладает округлой либо нерегулярной формой, а остальная их часть имеет пластинчатую форму (некоторые пластинчатые зерна указаны стрелками). Изображение с наибольшим увеличением (рис.2с) показывает, что несмотря на то, что на определенной части границ зерен имеет место их сильное срастание, пористость образца очень высокая с размером пор в интервале $\approx 0.1\text{--}1$ мкм. Из анализа СЭМ изображений на рис.2а–с следует, что размер большей части зерен в образце А варьирует в интервале $\approx 0.3\text{--}2$ мкм.

На рис.2d–f приведены СЭМ изображения, полученные от образца С при тех же трех различных увеличениях, как и в случае СЭМ изображений на рис.2а–с. Изображение с наименьшим увеличением (рис.2d) показывает, что этот образец состоит из пластинчатых зерен с нерегулярной формой боковой поверхности, размеры которых варьируют в интервале $\approx 4\text{--}10$ мкм. На изображении со средним увеличением (рис.2е) видно, что в этом образце имеет место сильное уплотнение материала в результате срастания смежных пластинчатых зерен. Изображение с наибольшим увеличением (рис.2f) показывает, что некоторые крупные зерна в образце (эти зерна указаны стрелками) состоят из параллельно ориентированных и плотно прилегающих слоев (субзерен). Слоистая структура этих зерен сформирована либо в результате срастания пластинчатых субзерен благодаря процессу высокотемпературного спекания образца, либо возникла вследствие термической пластической деформации из-за действия касательных механических напряжений со стороны смежных зерен.

О формировании пластинчатых зерен в образце $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ при температуре обжига 1250°C в течение 2 час сообщается также в работе [3]. Фракция пластинчатых зерен в результате термического обжига была сформирована в изоструктурных с $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ боратных соединениях: в соединении $\text{SrSn}(\text{BO}_3)_2$ при обжиге в температурном интервале $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 8 час [5] и в соединении $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$, обожженном при температуре 1075°C в течение 2 час [8]. Формирование зерен с пластинчатой морфологией в боратных поликристаллических соединениях $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, $\text{SrSn}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$, подверженных термическому обжигу, предположительно обусловлено анизотропией поверхностной энергии различных кристаллографических плоскостей/поверхностей зерен этих материалов [11].

3.3. Инфракрасные спектры

На рис.3 представлены ИК спектры поглощения образцов А и С. Эти спектры получены в интервале изменения волнового числа $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, который содержит все основные спектральные пики поглощения соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [12]. В ИК спектре образца А (рис.3а) шесть пиков поглощения с положениями максимумов 1267.99 , 1207.94 , 994.78 , 759.36 , 723.17 и 611.37 см^{-1} соответствуют

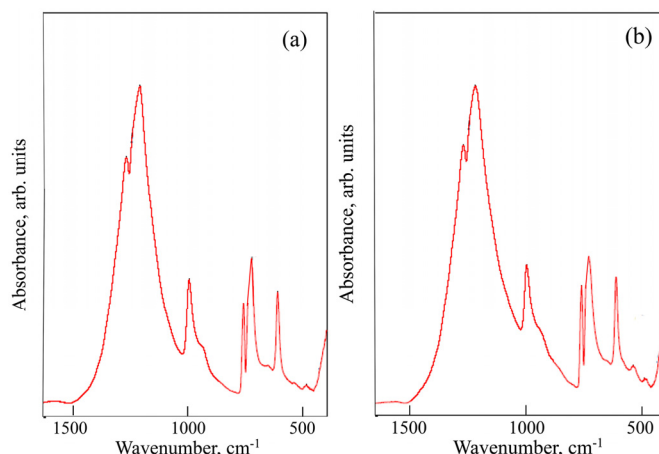


Рис.3. ИК спектры поглощения образцов А (а) и С (b).

различным колебательным модам боратных групп BO_3 соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [12]. Широкие перекрывающиеся спектральные пики (полосы поглощения) с положениями 1267.99 и 1207.94 см^{-1} соответствуют антисимметричным растягивающим колебательным модам, пик с положением 994.78 см^{-1} соответствует симметричной растягивающей колебательной моде, а пики с положениями 759.36 , 723.17 и 611.37 см^{-1} – изгибающим колебательным модам. В этом ИК спектре два слабых пика с положениями максимумов 538.70 и 485.65 см^{-1} вызваны поглощением соединения ZrO_2 и соответствуют растягивающим колебательным модам молекулярных групп Zr-O и $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$ [13]. ИК спектр образца С (рис.3b) также содержит шесть пиков поглощения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ с положениями максимумов 1267.04 , 1216.54 , 995.11 , 759.62 , 730.11 и 611.48 см^{-1} и два пика поглощения ZrO_2 с положениями 538.83 и 488.80 см^{-1} . Положения всех пиков в ИК спектре образца В (этот спектр в работе не приводится) совпадают с большой точностью $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ с положениями соответствующих пиков в ИК спектре образца С. Важно также отметить, что в ИК спектрах (рис.3а, b) интенсивность пиков $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ значительно больше интенсивности пиков ZrO_2 , что в определенной степени указывает на то, что в образцах соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ является доминирующей фазой. Таким образом, результаты ИК спектроскопических и рентгенодифракционных исследований всех трех образцов А, В и С, обожженных соответственно при температурах 1000 , 1150 и 1250°C , согласуются.

3.4. Объемная плотность и пористость образцов

В табл.1 приведены данные измерений объемной плотности ρ , относительной плотности ρ_r и пористости P исследованных образцов. Величины относительной плотности ρ_r вычислены из выражения $\rho_r = (\rho / \rho_0) 100\%$, где ρ_0 – это плотность соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ при отсутствии пор, а ρ – это величина объемной плотности образца, измеренная методом Архимеда. Для плотности ρ_0 использовано значение 4.4 г/см^3 [1]. Соответственно, пористость образцов P определялась из выражения $P = (1 - (\rho / \rho_0)) 100\%$. Согласно вышеприведенным выражениям для ρ_r и P эти величины задаются объемной плотностью ρ . Данные табл.1 показывают, что при увеличении температуры обжига от 1000 до 1250°C

Табл.1. Результаты измерений объемной плотности ρ , относительной плотности ρ_r , пористости P , диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (при частоте 1 МГц) образцов А, В и С, синтезированных в настоящей работе, и соответствующие литературные данные. T – это температура обжига. Обжиг всех приведенных в таблице синтезированных материалов проводился в течение 2 час

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho_r, \%$	$P, \%$	ε	$\operatorname{tg}\delta$	Ссылка
A / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1000	3.15	71.60	28.40	13.89	6.34×10^{-3}	настоящая работа
B / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1150	4.08	92.73	7.27	20.55	11.2×10^{-3}	настоящая работа
C / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1250	4.13	93.86	6.14	22.36	10.5×10^{-3}	настоящая работа
$\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1250	–	–	–	11.85	8×10^{-2}	[3]
$\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2^*$	925	–	–	–	11.51	10^{-5}	[2]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{BO}_3)_2$	1150	–	–	–	11.96	1.3×10^{-3}	[2]

* Образец содержал 5 вес. % добавки $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$.

объемная плотность ρ и относительная плотность ρ_r образцов монотонно возрастают соответственно от 3.15 до 4.13 г/см³ и от 71.60 до 93.86%, а пористость P монотонно убывает от 28.40 до 6.14%. Данные в табл.1 также показывают, что параметры ρ , ρ_r и P для образцов В и С довольно близки и значительно отличаются от соответствующих параметров образца А.

3.5. Термический коэффициент линейного расширения

Для максимального уменьшения эффекта влияния пористости на величину термического коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерения этого параметра были проведены на образце с наименьшей пористостью, то есть на образце С (табл.1). Измерения показали, что параметр ТКЛР в температурном диапазоне 20 – 700 $^\circ\text{C}$ практически остается постоянным и равен $(8.0 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ $7.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [14]. Слабая чувствительность параметра ТКЛР соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ к температурным изменениям особенно важна для возможного использовании этого материала в качестве подложек СВЧ-интегральных схем [5–7].

3.6. Измерения диэлектрических характеристик

На рис.4а представлены зависимости диэлектрической константы от частоты в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц для образцов А, В и С (на рисунке это соответственно зависимости 1, 2 и 3). Для всех трех температур обжига приведенные зависимости показывают тенденцию увеличения диэлектрической константы с возрастанием частоты и что с возрастанием температуры обжига образца диэлектрическая константа увеличивается во всем частотном диапазоне измерений. Во всем диапазоне частот возрастание температуры обжига от 1000 до 1150 $^\circ\text{C}$ приводит к увеличению диэлектрической константы на $\approx 48\%$, а возрастание температуры обжига от 1150 до 1250 $^\circ\text{C}$ – к намного меньшему увеличению $\approx 8.8\%$. В исследованном диапазоне частот для образцов А, В и С при

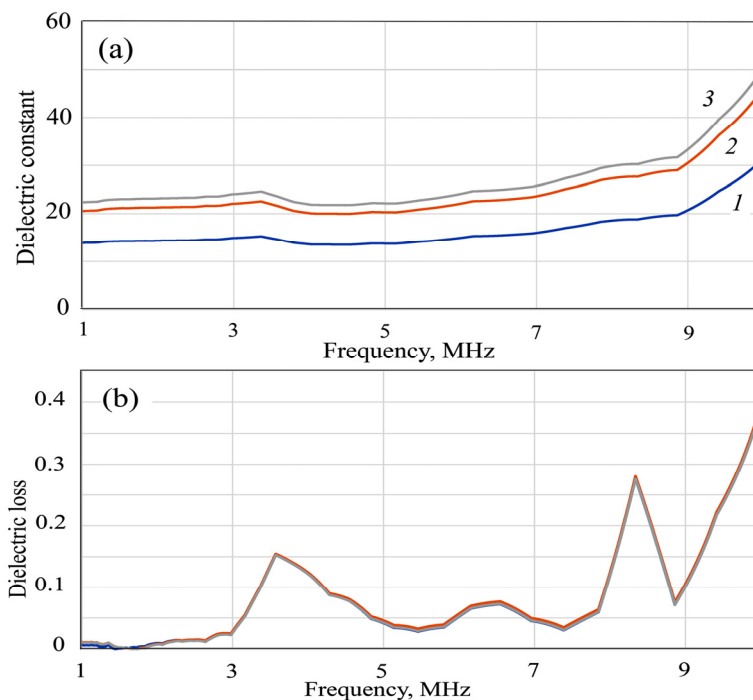


Рис.4. Зависимости диэлектрической константы ϵ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ (b) от частоты в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц для образцов А (1), В (2) и С (3).

частоте 1 МГц диэлектрическая константа принимает минимальные значения 13.89, 20.55 и 22.36, а при частоте 10 МГц – максимальные значения 31.37, 46.12 и 50.42 соответственно (рис.4а).

На рис.4б приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) от частоты, которые в большей части исследованного диапазона частот для всех трех температур обжига практически совпадают. Лишь в области частот 1–2 МГц относительное изменение параметра $\tan\delta$ в зависимости от температуры обжига значительно. Как видно из рис.4б, характер изменения параметра $\tan\delta$ с вариацией частоты носит сложный характер, с тремя локальными сильно выраженными максимумами при частотах 3.57, 6.54 и 8.34 МГц. В диапазоне частот 1–3 МГц для всех трех образцов А, В и С величина параметра $\tan\delta$ на минимальном уровне и варьирует с изменением частоты в пределах $9.1 \times 10^{-6} - 2.7 \times 10^{-2}$, $5.7 \times 10^{-7} - 2.9 \times 10^{-2}$ и $1.1 \times 10^{-6} - 2.6 \times 10^{-2}$, соответственно. Для всех трех образцов параметр $\tan\delta$ достигает максимального значения ≈ 0.39 при частоте 10 МГц (рис.4б).

Для синтезированных образцов соответствующие значения диэлектрической константы и параметра $\tan\delta$, достигаемые при стандартной частоте 1 МГц, приведены в табл.1 с целью сравнительного анализа. Данные, приведенные в табл.1, показывают, что возрастание температуры обжига образца приводит к увеличению объемной плотности (соответственно – к уменьшению пористости), что в свою очередь обуславливает монотонный рост диэлектрической константы. Такая тенденция согласуется с результатами работы [3] и обусловлена предполо-

жительно увеличением среднего размера зерен (рис.2) и улучшением поляризационных свойств соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ с возрастанием температуры обжига. Данные табл.1 также показывают, что величина диэлектрических потерь 6.34×10^{-3} в образце А меньше уровня диэлектрических потерь $\approx 10^{-2}$ в образцах В и С. Такую зависимость параметра $\text{tg}\delta$ от температуры обжига сложно объяснить без дополнительных исследований с учетом сильной/сложной зависимости этого параметра от пористости, а также от типа и относительной концентрации кристаллических и примесных дефектов в объеме и на границах зерен керамического материала [15].

С целью сравнительного анализа полученных в настоящей работе результатов с литературными данными в табл.1 приведены также данные для диэлектрической константы и параметра $\text{tg}\delta$ (при стандартной частоте 1 МГц), полученные для синтезированного в работе [3] соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ и для керамических материалов $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2 + 5 \text{ вес\% добавки } (\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3)$ и соединения $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{BO}_3)_2$, синтезированных на основе $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [2]. Данные в табл.1 показывают, что диэлектрическая константа образца А близка к величинам литературных данных, в то время как для образцов С и В этот параметр значительно превышает эти данные. В частности, по сравнению с образцами С и В сравнительно малая диэлектрическая константа соединений $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, синтезированных в работах [2, 3], в работе [2] может быть обусловлена содержанием добавки $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$, а в работе [3] – высоким содержанием вторичных фаз BaZrO_3 и ZrO_2 , сформировавшихся в результате обжига. Также можно предположить, что наибольшая диэлектрической константа 22.36 образца С достигается благодаря сравнительно крупным размерам и пластинчатой морфологии зерен этой керамики.

3.7. Возможные практические применения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$

Из полученных частотных зависимостей диэлектрической константы ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис.4) и анализа этих зависимостей (раздел 3.6 настоящей работы) следует, что синтезированная керамика $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как перспективный материал для использования в качестве подложки для интегральных схем, работающих в диапазоне 1–3 МГц. В указанном диапазоне частот для всех трех температур обжига диэлектрическая константа практически остается постоянной (рис.4а), а параметр $\text{tg}\delta$ – на достаточно низком уровне (рис.4б). Для применения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ в качестве материала подложек также важно, что термический коэффициент линейного расширения этого материала стабилен в широком температурном диапазоне 20–700°C (раздел 3.5 настоящей работы).

Диэлектрические характеристики ϵ и $\text{tg}\delta$ в радиочастотном диапазоне 1–3 МГц (рис.4) и температурная стабильность термического коэффициента линейного расширения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ также открывают перспективу применения этого материала в керамических конденсаторах [16, 17].

4. Заключение

Разработана методика твердофазного синтеза соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ высокой чистоты. При температурах обжига 1000, 1150 и 1250°C в течение 2 час в

синтезированном материале доминирующей фазой являлось соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, а вторичной фазой – ZrO_2 (~1вес%).

Возрастание температуры обжига от 1000 до 1250 °C привело к монотонному увеличению объемной плотности и уменьшению пористости синтезированной керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Обжиг при температурах 1150 и 1250 °C способствует значительному возрастанию размеров и формированию пластинчатой формы зерен керамики.

В радиочастотном диапазоне 1–10 МГц диэлектрическая константа образцов проявляет тенденцию увеличения с возрастанием частоты, в то время как частотные зависимости диэлектрических потерь носят резко выраженный немонотонный характер. Повышение температуры обжига приводит к значительному увеличению диэлектрической константы во всем частотном диапазоне 1–10 МГц, что в основном обусловлено возрастанием объемной плотности керамики. Относительные изменения диэлектрических потерь с повышением температуры обжига существенны лишь в области частот 1–2 МГц.

В исследованном радиочастотном диапазоне 1–10 МГц практический интерес представляет частотная область 1–3 МГц, в которой для синтезированной керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ диэлектрическая константа практически остается постоянной, а диэлектрические потери на достаточно низком уровне $\sim 10^{-7}$ – 10^{-2} . Синтезированное соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как потенциальный материал для использования в качестве подложки для интегральных схем, работающих в радиочастотном диапазоне 1–3 МГц. Также представляется возможность применения этого керамического материала в керамических конденсаторах

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Hornebecq, P. Gravereau, J. P. Chaminade, E. Lebraud. *Mater. Res. Bulletin*, **37**, 2165 (2002).
2. X.T. Kim, J.H. Kim, M.H. Nam. Patent US № 20100120607A1, 2010.
3. Y.C. Lee, W.H. Lee, C.L. Hu, F.S. Shieu. *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, 4306 (2004).
4. M.H. Nam, H.T. Kim, J.C. Hwang, J.H. Nam, D.H. Yeo, J.H. Kim, S. Nahm. *J. Korean Cer. Soc.*, **43**, 92 (2006).
5. Y. Yu, X. Wang, Z. An, F. Song, W. Zhu, Z. Yao, J. Zhao, Y. Shen, H. Liu, F. Shi, Z.M. Qi. *Sci. Reports*, **15**, 9283 (2025).
6. M.T. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen. *Intern. Mater. Rev.*, **60**, 392 (2015).
7. Y. Yang, M. Li, G. Chen. *J. Mater. Sci.*, **59**, 15168 (2024).
8. H.T. Kim, M.H. Nam, J.H. Kim. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6**, 587 (2009).
9. Y.C. Lee, K.W. Weng, W.H. Lee, Y.L. Huang. *J. Cer. Soc. Japan*, **117**, 402 (2009).
10. C. Dewei, S. Hui, T. Chen, M. Jian. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, **45**, 326 (2023).
11. C.V. Thompson, R. Carel. *Mater. Sci. Engin. B*, **32**, 211 (1995).
12. M. Maczka, K. Szyborska-Malek, A. Gagor, A. Majchrowski. *J. Sol. State Chem.*, **225**, 330 (2015).
13. S.B. Patel, N. Baker, I. Marques, A. Hamlekhan, M.T. Mathew, C. Takoudis, C. Friedrich, C. Sukotjo, T. Shokuhfar. *RSC Adv.*, **7**, 30397 (2017).
14. G. Bayer. *Z. Kristallogr.*, **133**, 85 (1971).

15. W. Guo, Y. Lu, Z. Ma, H. Wu, Z. Yue. Acta Mater., **255**, 119093 (2023).
16. Y.J. Wong, J. Hassan, M. Hashim. J. Alloys Comp., **571**, 138 (2013).
17. S. Demirezen, A. Kaya, S.A. Yeriskin, M. Balbas, I. Uslu. Res. Phys., **6**, 180 (2016).

BaZr(BO₃)₂ ԿԵՐԱՄԻԿԱՅԻ ՊԻՆԴ ՖԱԶԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Կ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ.Ս.ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ,
Ա.Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Վ.Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են պինդ ֆազային ռեակցիաների մեթոդով սինթեզված BaZr(BO₃)₂ բազմաբյուրեղային բորատային միացության կառուցվածքը, մորֆոլոգիան և դիէլեկտրիկական հատկությունները: Ջերմաստիճանային 1000 – 1250°C տիրույթում հետազոտվել է ջերմամշակման ազդեցությունը BaZr(BO₃)₂ նմուշների՝ մասնիկների մորֆոլոգիայի, խոռոչների խտության, ծավալային խտության և դիէլեկտրիկական հատկությունների վրա: Դիէլեկտրիկական հատկությունները ուսումնասիրվել են 1–10 ՄՀց ռադիոհաճախականության տիրույթում: Վերլուծվել է դիէլեկտրիկական հաստատունի և դիէլեկտրիկական կորուստների կախվածության բնույթը հաճախականությունից և ջերմամշակման ջերմաստիճանից: Ամենաբարձր ծավալային խտություն ունեցող նմուշի համար (ջերմամշակում 1250°C ջերմաստիճանում 2 ժամվա ընթացքում) դիէլեկտրիկական հաստատունի և դիէլեկտրիկական կորուստների համար 1 ՄՀց հաճախականության դեպքում ստացվել են համապատասխանաբար 22.36 և 10.5×10⁻³ արժեքները: Սինթեզված BaZr(BO₃)₂ կերամիկան կարող է դիտարկվել որպես պոտենցիալ նյութ ինտեգրալ սխեմաների տակդիրների և կերամիկական կոնդենսատորների պատրաստման համար:

SOLID-PHASE SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF BaZr(BO₃)₂ CERAMICS

A.K. KOSTANYAN, K.A. SARGSYAN, G.S. KARAKHANYAN,
A.A.MURADYAN, A.N. AVAGYAN, V.S. HARUTYUNYAN

The structure, morphology and dielectric properties of the polycrystalline BaZr(BO₃)₂ borate compound synthesized by solid-phase reactions were studied. The effect of thermal annealing in the temperature range of 1000–1250°C on the grain morphology, porosity, bulk density and dielectric properties of BaZr(BO₃)₂ samples was studied. The dielectric properties were studied in the radio frequency range of 1–10 MHz. The nature of the dependence of the dielectric constant and dielectric loss on the frequency and annealing temperature was analyzed. For the sample with the highest bulk density (annealing at 1250°C for 2 hours), the dielectric constant and dielectric loss at 1 MHz were found to be 22.36 and 10.5×10⁻³, respectively. The synthesized BaZr(BO₃)₂ ceramics can be considered as a potential material for preparation of ceramic capacitors and substrates for integrated circuits.