

О.І.В'юнов*, Б.А.Кончус, О.З.Янчевський, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ З КОЛОСАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазних реакцій синтезовано керамічні матеріали $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Встановлено послідовності хімічних реакцій під час твердофазного синтезу. Запропоновано спосіб одержання $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з попередньо приготованих CaTiO_3 і CuTiO_3 , взятих у мольному співвідношенні 1:3, що дозволяє запобігти утворенню небажаної фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору та знизити вміст у синтезованому порошок $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ вільного CuO до $\leq 0.5\%$ мол. Проаналізовано кристалічну структуру, хімічний склад, мікроструктурні та електрофізичні параметри кераміки. Для синтезованої кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в області інфранизьких частот (10^{-3} Гц) діелектрична проникність (ϵ) досягає 10^7 , однак при цьому діелектричні втрати максимальні ($\text{tg } \delta \sim 10$). У частотному діапазоні $10^{-3} - 10^5$ Гц перевищує величину 10^4 , в той же час в області 10^5 Гц діелектричні втрати є мінімальними ($\text{tg } \delta \sim 0.1$).

К л ю ч о в і с л о в а: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміка, колосальна діелектрична проникність, мікроструктура.

ВСТУП. Необхідною умовою вирішення проблем, пов'язаних з мініатюризацією електронних схем, розробкою пристроїв зберігання енергії, різноманітних сенсорів є висока діелектрична проникність (ϵ) матеріалів. Матеріали на основі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), які характеризуються високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \sim 10^5$) в широкому температурному діапазоні (170–350 °С), два останні десятиріччя є об'єктом активних наукових досліджень [1, 2]. Діелектричні характеристики матеріалів вивчають за допомогою методу імпедансної спектроскопії [3, 4]. Діаграма комплексного імпедансу Z^* кераміки ССТО при кімнатній температурі містить дугу з ненульовим переходом на високих частотах і описується еквівалентною схемою з двох паралельних RC (опір/ємність)-елементів [4]. Це свідчить, що кераміка ССТО

складається з напівпровідникових зерен та ізолюючих границь зерен. Величини ϵ ССТО чутливі до частоти змінного електричного поля, хімічного складу, мікроструктури кераміки (двійникування кристалів, розміру зерен), методу синтезу, ступеня окислення іонів купруму (що може становити +1, +2 та навіть +3, у залежності від кількості кисневих вакансій) [5–10]. Порівнюючи результати різних методів синтезу ССТО — золь-гель, Pechini та твердофазних реакцій [6–11], можна зазначити вплив на діелектричні характеристики як розміру зерен, так і властивостей ядра і границь зерен.

Мета даної роботи — дослідження фазових перетворень при синтезі ССТО методом твердофазних реакцій, а також аналіз впливу умов синтезу на електрофізичні властивості зерен, границь зерен $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміки.

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва” (FineChemicals).

© О.І.В'юнов, Б.А.Кончус, О.З.Янчевський, А.Г.Білоус, 2019

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для синтезу кераміки ССТО вихідними реагентами були: CaCO_3 (ч.д.а.), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ч.д.а.) і TiO_2 (ос.ч.). Cu -вмісний реагент — основний карбонат міді, він має більшу хімічну активність, ніж CuO . Вихідні реактиви просушували 6 годин при температурах, $^\circ\text{C}$: 120 — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; 400 — CaCO_3 ; 600 — TiO_2 . Помел стехіометричних наважок реагентів проводили на вібротоліні GKML-16 з агатовими кульками і додаванням дистильованої води; шихту висушували у сушильній шафі при 110°C . Температура синтезу ССТО становила 1050°C при тривалості 2 год. Синтезований порошок ССТО змішували з 5 %-м водним розчином полівінілового спирту, пропускали через капронове сито 150 меш та пресували під тиском 120 МПа заготовки, параметри яких після оптимальної температури спікання становили: діаметр — 8 мм, товщина — 2 мм. Спікання здійснювали при $1150\text{--}1180^\circ\text{C}$ впродовж 2 год.

Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni -фільтр з напругою на рентгенівській трубці 40 кВ та силою струму 18 мА. Як сертифіковані стандарти брали NIST SRM640e- SiO_2 (стандарт 2 θ) і NIST SRM1976- Al_2O_3 (стандарт інтенсивності); відносна похибка розрахунку кількості імпульсів рентгенівського випромінювання не перевищувала 0.5 %. Структурні параметри полікристалічних зразків визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Розміри кристалітів та їх елементний склад вивчали за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу SEC Mini-SEM SNE 4500MB, обладнаного EDS-спектрометром EDAX Element PV6500/00 F та SC7620 Mini Sputter Coater. Густина керамічних зразків встановлювали методом Архімеда у бідистильованій воді з похибкою вимірювання 1.5 %. Матеріалом електрода (запираючі контакти) було срібло, яке отримували випалюванням срібної пастки при температурі 650°C . Вимірювання електрофізичних властивостей проводили на змінному струмі при кімнатній температурі, напру-

женість електричного поля становила 50 мВ/мм. Залежності комплексного імпедансу

$$Z = Z' + iZ''$$

де Z' і Z'' — відповідно дійсна та уявна частини комплексного імпедансу, одержували, застосовуючи аналізатор імпедансу 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Еквівалентна схема і значення його компонентів були визначені з допомогою програми (Scribner Associates Inc., USA). Для компенсації перекривання вкладу електричних дротів з вкладом власне зерен керамічного зразка [12, 13] використовували комірку у вигляді герметичного боксу з клапанами для вводу та відводу осушувача та чотирьох провідників з опором по 50 Ом.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Для визначення проміжних фаз, які утворюються при синтезі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ методом твердофазних реакцій, проводили ізотермічну термообробку порошоків в інтервалі температур $600\text{--}1050^\circ\text{C}$. Рентгенограми суміші після гомогенізації (табл. 1, рис. 1) підтверджують наявність при 20°C вихідних TiO_2 та CaCO_3 , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; останній розкладається до CuO при $T > 150\text{--}80^\circ\text{C}$. Фаза ССТО вперше з'являється при 700°C , тоді як утворення однофазного ССТО (вміст вільного $\text{CuO} \leq 1\%$ мол.) відбувається при температурі 1050°C . Починаючи з 800 і до 900°C також спостерігаються рефлексії фази CaTiO_3 , CuTiO_3 і утворення супутньої фази — $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Фаза $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ із структурою пірохлору є досить

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад механічної суміші $\text{CaCO}_3 + 15\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{TiO}_2$ після термообробки 2 год

$T, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад
20	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3$
600	$\text{CuO}, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3$
700	$\text{CuO}, \text{TiO}_2, \text{CaCO}_3, \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -сліди
800	$\text{CuTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{CuO}, \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
900	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}, \text{CuTiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7, \text{CuO}$
1050	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}, \text{CuO}$ -сліди, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -сліди

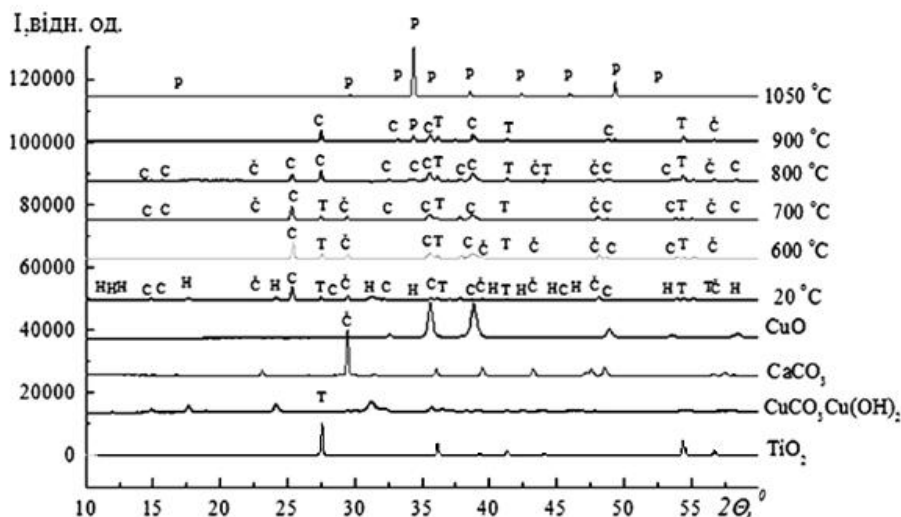
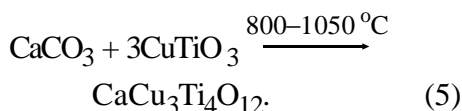
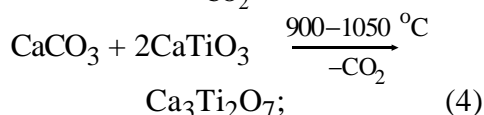
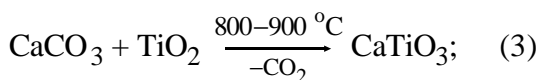
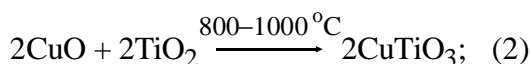
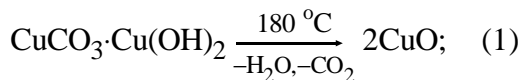


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми вихідних реагентів та їх суміші для синтезу $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ до і після термічної обробки протягом 2 год. Позначено: CaCO_3 – С, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – Н, TiO_2 – Т, CuO – С, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – Р.

стійкою і зберігається до моменту утворення кінцевого продукту.

Таким чином, реакції, що проходять при синтезі, можна представити наступними схемами:



Зі схем реакцій (1)–(5) і табл. 1 випливає, що починаючи з температур 800–900 °C утворюється титанат кальцію CaTiO_3 , а також титанат купруму CuTiO_3 , які здатні взаємодіяти між собою з утворенням $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Однак внаслідок високої активності проміжної сполуки CaO під час розкладання CaCO_3 у вузькому інтервалі температур має місце утворення не-

бажаної стійкої пірохлорної фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ згідно з реакцією (4). Для унеможливлення утворення фази $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ у даній роботі в подальшому були попередньо синтезовані титанат купруму CuTiO_3 та титанат кальцію CaTiO_3 при 950–1000 °C за 4 год згідно з реакціями (2) і (3). На завершальному етапі здійснювали синтез при 1000 °C за 4 год ССТО за реакцією (5), поєднуючи перед помелом CaTiO_3 та CuTiO_3 у мольному співвідношенні 1:3. Це дозволило запобігти утворенню $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, оскільки контакт фаз CaCO_3 та TiO_2 був відсутній, та син-

тезувати однофазний ССТО, де вміст вільного $\text{CuO} = 0.5\%$.

Зразок ССТО має кубічну об'ємцентровану просторову групу $Im\bar{3}$ з параметром елементарної комірки $a = 7.3932 \text{ \AA}$ (рис. 2, табл. 2),

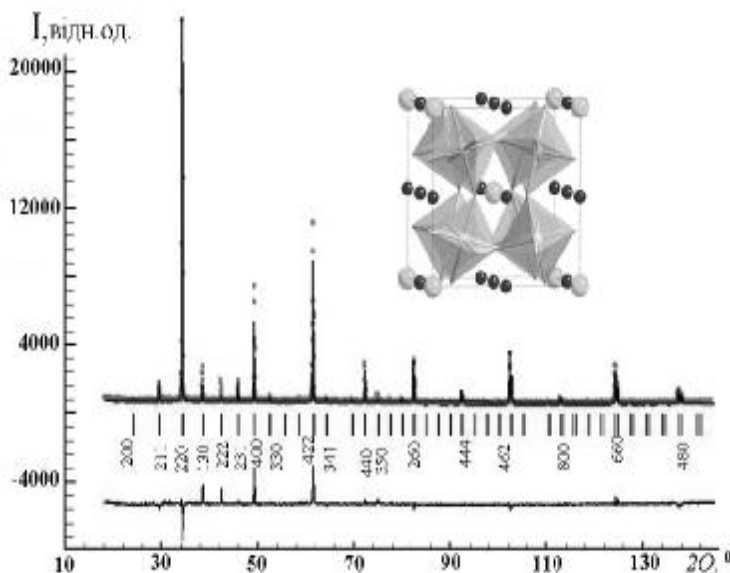


Рис. 2. Експериментальна (точки) і розрахункова (лінії) рентгенівські дифрактограми кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, спеченої при 1150 °C протягом 2 год. Вертикальні смуги — позиції піків; різницева крива показана нижче; на вставці — структура ССТО деформованого перовскиту ABO_3 з позиціями крупних іонів Ca^{2+} та менших іонів Cu^{2+} .

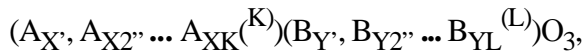
Т а б л и ц я 2

Структурні параметри досліджуваних зразків кераміки ССТО

Просторова група	Координати іонів	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Im\bar{3}$ (204)	Ca ²⁺ (2a) 0 0 0 Cu ²⁺ (6b) 0 0.5 0.5 Ti ⁴⁺ (8c) 1/4 1/4 1/4 O ²⁻ (24g) x y 0	7.3932(4)	404.1(7)

що узгоджується з літературними даними [14–16]. Структура ССТО може бути виведена з ідеальної кубічної структури перовскиту АВО₃ шляхом накладання упорядкування А-катионів з різними іонними радіусами — Ca²⁺ і Ян-Теллеровських Cu²⁺, обмеження переміщень яких приводять до вираженого нахилу та деформації кисневих октаедрів навколо іонів Ti⁴⁺. Зміщення з центра октаедрів іонів Ti⁴⁺ вздовж однієї з трьох кристалографічних осей, в свою чергу, розділяє координаційне оточення А-катионів до 4-координованих квадратно-площинних іонів Cu²⁺ та 12-координованих ікосаедричних іонів Ca²⁺ (рис. 2, вставка) [17–23].

Відомо [24, 25], що для складних перовскітних сполук, таких як



де $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ і $\sum_{j=1}^l y_j = 1$ ($x_i > 0, y_j > 0$), повинні виконуватись вимоги, зокрема:

– електронейтральність кристалу

$$\sum_{i=1}^k x_i n_{A(i)} + \sum_{j=1}^l y_j n_{B(j)} + 3n_O = 0, \quad (6)$$

де $n_{A(i)}, n_{B(j)}$ і n_O — валентності відповідних іонів;

– толеранс-фактор t (відхилення від середніх розмірів іонів А і В):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}, \quad (7)$$

де $R_A = \sum_{i=1}^k x_i R_{A(i)}$ і $R_B = \sum_{j=1}^l y_j R_{B(j)}$.

Ці умови обмежують розмір іонів А⁽ⁱ⁾ і В^(j), а також середні радіуси R_A і R_B. Експериментальні дані [26, 27] показують, що для CaCu₃Ti₄O₁₂ координаційні числа йонів (КЧ) та ефективні іонні радіуси складають: КЧ Ti⁴⁺ = 6; R_{Ti⁴⁺} = 0.605 Å; КЧ O²⁻ = 6; R_{O²⁻} = 1.4 Å; КЧ Ca²⁺ = 12; R_{Ca²⁺} = 1.34 Å; КЧ Cu²⁺ = 4; R_{Cu²⁺} = 0.57 Å. Середній радіус іонів підґратки А, відповідно до рівняння (7), становить: R_A = = 1/4 · 1.34 + 3/4 · 0.57 = 0.7625 Å.

Розрахований толеранс-фактор $t = 0.7626$ близький до літературних даних [28, 29]; цього недостатньо для стабілізації кубічної симетрії перовскітної структури АВО₃. Отже, CaCu₃Ti₄O₁₂ є похідною від структури гранату A₃B₂C₃O₁₂, яка має 3 кристалографічно нерівноцінні катионні підґратки: додекаедричну А, октаедричну В і тетраедричну С у вигляді {Ca_{dodeca}Ti₂}[Ti_{oct}]₂(Cu_{sq})₃O₁₂ з числом формульних одиниць Z=2.

Спінання керамічних зразків ССТО було проведено в інтервалі температур 1140–1180 °С при тривалості 2 год. Максимальна щільність керамічних зразків 4.40 г/см³ (90 % теоретичної) спостерігається за температури спікання 1150 °С, подальше підвищення температури призводить до втрат купруму. Для дослідження хімічного складу CaCu₃Ti₄O₁₂ одержаних зразків проводився аналіз енергодисперсійних спектрів (ЕДС) поверхні кераміки (рис. 3). Елементи на

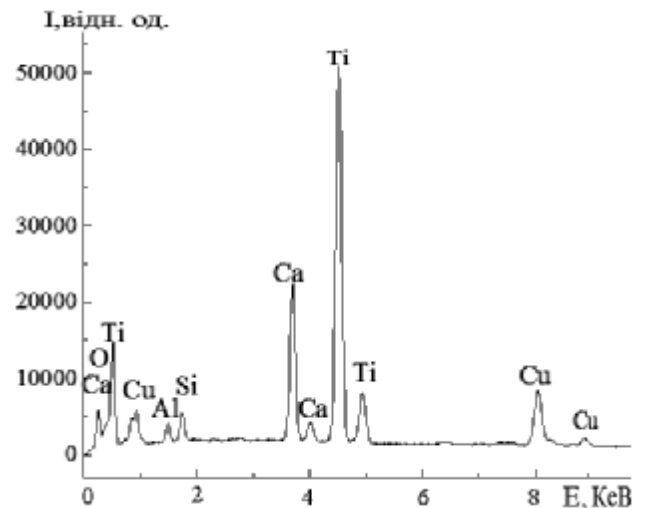


Рис. 3. Енергодисперсійний спектр поверхні кераміки CaCu₃Ti₄O₁₂, синтезованої при 1150 °С.

поверхні визначались за позиціями та енергетичними рівнями піків. Головними елементами кераміки були Ca, Cu, Ti, O, атомне співвідношення яких 1:3:4 корелювало із заданим елементним складом $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Присутність на ЕДС незначних піків кремнію може бути пов'язана з намолотом агатових кулячок.

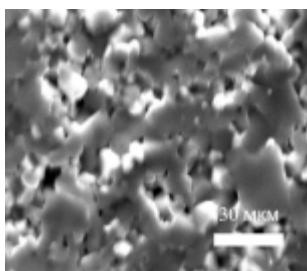


Рис. 4. Мікроструктура кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, спеченої при температурі 1150 °C/2 год.

Керамічні зразки мають розміри зерен 10–20 мкм (рис. 4). Крім того, спостерігаються області, де розмір зерен суттєво більший (30–40 мкм). Такий характер розподілу розміру зерен можна пояснити як високими температурами спікання, так і аномальним ростом зерен завдяки евтектиці в системах 49.5CaO–50.5TiO₂; 83.3CuO–16.7TiO₂ [30].

Діелектричні характеристики кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. На рис. 5 наведена еквівалентна схема діелектричної кераміки на основі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. При цьому виконується співвідношення $R_2 < R_1 < R_3$, де R_1 — опір дифузійного шару; R_2 — опір об'єму зерен, R_3 — опір границі зерен.

Використання запираючих електродів (Ag) впливає на діаграму імпедансу, спостерігається деформоване півколо (рис. 5). В свою чергу, вказана залежність може бути описана як суперпозиція двох симетричних напівкіл, одне з яких описує властивості об'єму зерен, а друге — границь зерен (рис. 5). У деяких випадках експериментальна залежність може бути представлена у вигляді трьох симетричних напівкіл. Тоді додаткове півколо описує властивості дифузійного приповерхневого шару зразків кераміки, тому повна еквівалентна схема матеріалу містить 3 RCPE-елементи (де R і CPE — опір

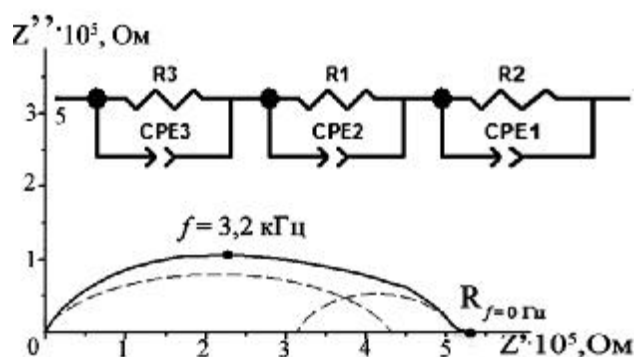


Рис. 5. Еквівалентна схема та комплексний імпеданс зразка $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з Ag-запираючими електродами. $R_1, R_2, R_3, CPE_1, CPE_2, CPE_3$ — опір і елемент постійної фази (ємність) дифузійного шару, об'єму та границь зерен відповідно. Елементи схеми, які моделюють дроти, для спрощення не наведені.

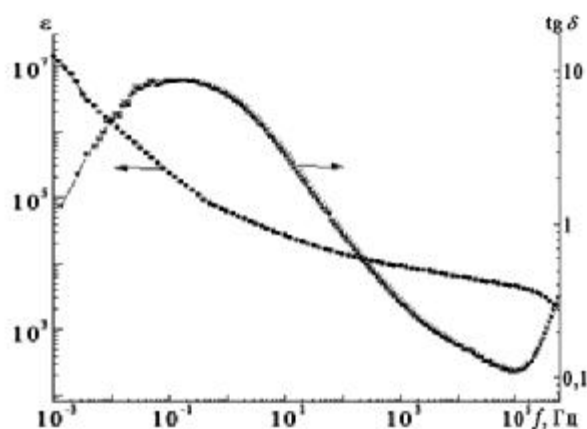


Рис. 6. Частотні характеристики діелектричної проникності та тангенсу діелектричних втрат керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

і елемент постійної фази (ємність) відповідної області кераміки). Отримані частотні залежності $Z'' = f(Z')$ для кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ можуть бути проаналізовані у вигляді чотирьох типів частотних залежностей: комплексного імпедансу (Z^*), комплексного адмітансу (Y^*), комплексної діелектричної сталої (ϵ^*) та комплексного електричного модуля (M^*). Комплексні величини взаємопов'язані:

$$M^* = 1/2\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 / Y, \quad (8)$$

де $j = \sqrt{-1}$.

З урахуванням вказаних співвідношень

формули для розрахунку діелектричної проникності та діелектричних втрат мають наступний вигляд:

$$\operatorname{tg} \delta = Z' / Z'' ; \quad (9)$$

$$Y'' = Z'' / (Z' ^2 + Z'' ^2); \quad (10)$$

$$\epsilon' = Y'' / 2\pi f \epsilon_0 , \quad (11)$$

де $\omega = 2\pi f$; f — частота, Гц; ϵ_0 — діелектрична константа ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

На рис. 6 наведені частотні залежності при кімнатній температурі діелектричної проникності та діелектричних втрат (ϵ , $\operatorname{tg} \delta$) синтезованої кераміки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. В області інфранизьких частот ϵ сягає рекордних величин 10^7 . При збільшенні частоти до 1 Гц спостерігається падіння ϵ на два порядки з широким максимумом $\operatorname{tg} \delta$ до величин 10 в області 10^{-1} –1 Гц. Подальше збільшення частоти призводить до суттєвого зменшення нахилу кривої залежності $\epsilon(f)$ та зменшення $\operatorname{tg} \delta$ до величини 0.1. Друга область зростання величини $\operatorname{tg} \delta$ починається з $f > 2 \cdot 10^5$ Гц. Зазначимо, що в частотному діапазоні 10^{-3} – 10^5 Гц ефективна діелектрична проникність перевищує величину 10^4 . Вважається [3, 31], що електрична поведінка кераміки на основі моделі внутрішніх бар'єрних шарів, коли співіснують напівпровідникові зерна з непровідними границями зерен, може бути описана рівнянням:

$$\epsilon_{\text{eff}} \sim \epsilon_{\text{GB}} \cdot A / t , \quad (12)$$

де ϵ_{eff} — ефективна діелектрична проникність матеріалу; ϵ_{GB} — діелектрична проникність границі зерна; A — розмір зерна, а t — товщина границі зерна. Ця модель стверджує, що для отримання високих діелектричних характеристик необхідні великі зерна і тонкі границі зерен. Причиною залежності $\operatorname{tg} \delta(f)$ синтезованої кераміки (рис. 6) може бути також наявність у матеріалі відносно великої долі ($\approx 10\%$) повітряних пор. У низькочастотній області високі величини $\operatorname{tg} \delta$ відповідають високому опору із-за

Т а б л и ц я 3

Порівнювальні характеристики діелектричної проникності, тангенсу кута діелектричних втрат та розміру зерен керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, отриманих методами Pechini, золь-гель, твердофазних реакцій (ТФР) на частоті 1 кГц

Метод	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	l^* , мкм	T , °C	Література
Золь-гель	$5 \cdot 10^5$	0.05	6–10	25	6
Pechini	$2 \cdot 10^5$	0.03	5–30	–90	7, 8
ТФР	$5 \cdot 10^3$ – 10^5	0.3–10	5–200	25	9.11
ТФР ₁ **	$0.93 \cdot 10^4$	0.31	10–40	25	Дана робота

* l — середній розмір зерен, ** ТФР₁ — з проміжними фазами.

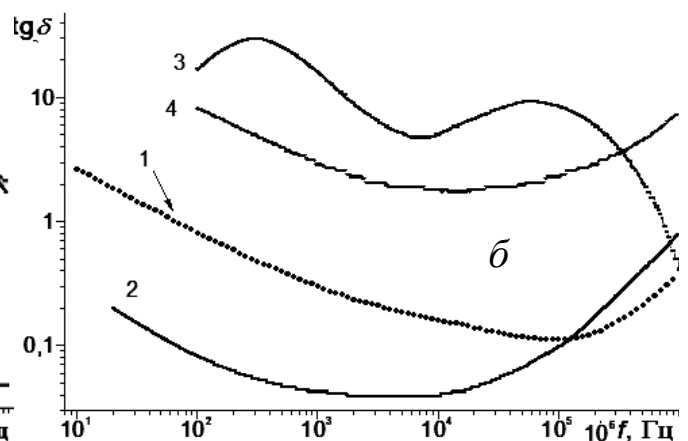
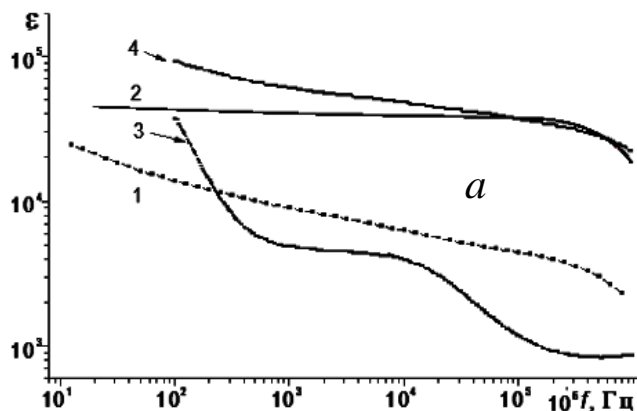


Рис. 7. Частотні характеристики діелектричної проникності (а) та тангенсу діелектричних втрат (б) керамічних зразків $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, одержаних у даній роботі (криві 1) у порівнянні зі зразками, отриманими золь-гель методом [6] (криві 2) та твердофазним методом [11] шляхом тривалого (12 год) синтезу порошку (криві 3) та синтезу тим же методом впродовж 4 год з проміжним помелом (криві 4).

домінуючого впливу границь зерен. На частоті 10 кГц кераміка ССТО має наступні характеристики: $\epsilon = 9300$, а $\text{tg}\delta = 0.31$.

Щоб краще зрозуміти вплив умов синтезу на діелектричні характеристики кераміки ССТО, в табл. 3 та на рис. 7 наведені порівнювальні дані стосовно розміру зерен, ϵ_1 кГц, $\text{tg}\delta_1$ кГц, частотні характеристики ϵ , $\text{tg}\delta$ синтезованих у цій роботі зразків і літературних даних (твердофазний та золь-гель методи). Як видно з рис. 7, а, характер частотної залежності отриманої нами кераміки співпадає з результатами роботи [11], де проводили додатковий помел порошку, що сприяло повноті утворення фази ССТО, зменшенню вмісту небажаного вільного оксиду купруму та підвищило однорозмірність зерен. У той же час синтезовані матеріали мають менші величини діелектричних втрат, ніж за даними роботи [11]. Золь-гель метод [6] дозволяє створювати матеріали, які, завдяки однорідним зернам, демонструють незначні зміни залежності $\epsilon(f)$ у діапазоні частот $2 \cdot 10^1 - 10^5$ Гц, а $\text{tg}\delta$ не перевищує величин 0.05 у частотному діапазоні $10^3 - 10^4$ Гц. Отже, умови синтезу матеріалу одного і того ж хімічного складу можуть мати вирішальне значення при створенні конденсаторної кераміки ССТО з високими значеннями ϵ та низькими діелектричними втратами.

ВИСНОВКИ. Досліджено утворення $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в умовах твердофазного методу. Розроблено спосіб простого твердофазного синтезу $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, що полягає в попередньому синтезі проміжних CaTiO_3 і CuTiO_3 . Величина ефективної діелектричної проникності сягає величини 10^4 в широкому частотному діапазоні ($10 - 10^3$ Гц). На частоті 10 кГц величини ϵ та $\text{tg}\delta$ становлять 9300 та 0.31 відповідно. Намел мелючих тіл може сприяти росту зерен, впливати на електрофізичні властивості та потребує контролю.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ С КОЛОССАЛЬНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ДИЕЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

О.И.Вьюнов*, Б.А.Кончус, О.З.Янчевский, А.Г.Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Методом твердофазных реакций синтезованы керамические материалы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Установлены последовательности химических реакций при твердофазном синтезе. Предложен способ получения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ из предварительно синтезированных CaTiO_3 и CuTiO_3 , взятых в мольном соотношении 1:3, что позволяет избежать появления нежелательной фазы $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и снизить содержание в синтезируемом порошке $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ свободного CuO до ≤ 0.5 % мол. Проанализирована кристаллическая структура, химический состав, микроструктурные и электрофизические параметры керамики. Для керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в области инфранизких частот (10^{-3} Гц) диэлектрическая проницаемость (ϵ) достигает 10^7 , однако при этом диэлектрические потери максимальны ($\text{tg}\delta \leq 10$). В частотном диапазоне $10^{-3} - 10^5$ Гц ϵ превышает величину 10^4 ; в то же время диэлектрические потери минимальны ($\text{tg}\delta \sim 0.1$) при 10^5 Гц.

К л ю ч е в ы е с л о в а : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -кераміка, колоссальная диэлектрическая проницаемость, микроструктура.

SYNTHESIS, PROPERTIES $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ WITH COLOSSAL VALUE OF THE DIELECTRIC PERMITTIVITY

O.I.V'yunov*, B.A.Konchus, O.Z.Yanchevskiy, A.G.Belous

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Ceramic materials $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were synthesized by solid-phase reactions technique. The sequence of chemical reactions during the synthesis has been determined. Phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ appears at 700 °C. At 800–900 °C the intermediate phases CaTiO_3 , CuTiO_3 and $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ are formed. Calcium and copper titanates, CaTiO_3 and CuTiO_3 interact to form $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase with pyrochlore structure is stable and prevent the formation of final product, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A method for the synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by solid-state reactions technique from

previously synthesized CaTiO_3 (at 1050 °C) and CuTiO_3 (at 950 °C), taken in a molar ratio of 1:3, is proposed. This method give the possibility to avoid the appearance of an undesirable $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase with the pyrochlore structure and to reduce the content of free copper oxide to value less than 0.5mol.%. In addition, instead of the copper oxide, which is usually used in solid-state reaction technique, the chemically more active form of the copper-containing reagent, $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ were used. This reduce the synthesis time of the intermediate CuTiO_3 . The crystal structure, chemical composition, microstructure and electrophysical parameters of ceramics have been analyzed. The synthesized ceramics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ is cubic body-centered (space group $Im\bar{3}$) with the unit cell parameter $a = 7.3932 \text{ \AA}$, which agreed with the literature data. The calculated tolerance factor of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, $t = 0.7626$ is not sufficient for a stabilization of perovskite ABO_3 structure; that is why the crystal structure of this compound contains 3 different cation sites: dodecahedral (Ca^{2+}), octahedral (Ti^{4+}), tetrahedral (Cu^{2+}). At 1150 °C, the density of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic sintered has a maximum (90 % of the theoretical density). At infra-low frequencies (10^{-3} Hz), the dielectric constant (ϵ) reaches record values of 10^7 , however, dielectric losses ($\text{tg}\delta$) up to 10 were observed. In the frequency range $10^{-3}\text{--}10^5 \text{ Hz}$ the value of ϵ exceeds 10^4 ; and at 10^5 Hz minimum of the dielectric losses ($\text{tg}\delta \sim 0.1$) is observed. A comparative analysis of methods for the synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ shows that the synthesis conditions of material of the same chemical composition can be crucial in creating high dense ceramic with uniform grains, high dielectric constant and low dielectric losses in a wide frequency range.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -ceramics, colossal dielectric constant, microstructure.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Ahmadipour M., Mohd F.A., Zainal A.A.* A short review on coppercalcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensingapplication // *Nano-Micro Let.* -2016. -**8**, № 4. -P. 291–311.
2. *Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M. et al.* Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics // *J. Eur. Cer. Soc.* -2006. -**26**, № 7. -P. 1245–1257.
3. *Sinclair D. C., Adams T.B., Morrison F.D. et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor // *Appl. Phys. Lett.* -2002. -**80**, № 12. -P. 2153–2155.
4. *Kulawik J., Szwagierczak D., Synkiewicz B.* Fabrication of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ multilayer capacitors, their microstructure and dielectric properties // *Ferroelectrics.* -2013. -**447**, № 1. -P. 19–32.
5. *Ramirez M.A., Bueno P.R., Tararamet R. et al.* Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2009. -**42**, № 18. -P. 185503.
6. *Sun D.L., Wu Ai Y., Yin Sh. T.* Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process // *J. Am. Cer. Soc.* -2008. -**91**, № 1. -P. 169–173.
7. *Liu J., Smith R.W., Mei W.N. et al.* Synthesis of the giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by wet-chemistry methods // *Chem. Mat.* -2007. -**19**, № 24. -P. 6020–6024.
8. *Liu J., Sui Y., Duan C.G. et al.* $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Low-temperature synthesis by pyrolysis of anorganic solution // *Chem. Mat.* -2006. -**18**, № 16. -P. 3878–3882.
9. *Abdelal O.A.A, Hassan A.A., Ali. M.E.-S.* Dielectric Properties of Calcium Copper Titanates ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) Synthesized by Solid State Reaction // *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* -2012. -**45**, № 4. -P. 354–361.
10. *Fernandez J.F., Leret P., Romero J.J. et al.* Proofs of the coexistence of two magnetic contributions in pure and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ giant dielectric constant ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* -2009. -**92**, № 10. -P. 2311–2318.
11. *Leret P., de la Rubia M.A., Rubio-Marcos F. et al.* Effect of processing on the sintering of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Int. J. Appl. Cer. Technol.* -2011. -**8**, № 5. -P. 1201–1207.
12. *Fang T.T., Mei L.T.* Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ // *J. Am. Cer. Soc.* -2007. -**90**, № 2. -P. 638–640.
13. *Lin Y.-H., Cai J., Li M. et al.* High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO_2 -rich $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Appl. Phys. Lett.* -2006. -**88**, № 17. -P. 172902–17903.
14. *Hong S.H., Kim D.Y., Park H.M. et al.* Electric and dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *J. Am. Cer. Soc.* -2007. -**90**, № 7. -P. 2118–2121.
15. *Jumpatam J., Putasaeng B., Yamwong T. et al.* Enhancement of giant dielectric response in Gadoped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *Cer. Inter.* -2013. -**39**, № 2. -P. 1057–1064.
16. *Feng L., Tang X., Yan Y. et al.* Decrease of dielectric loss in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by La doping // *Physica Status Solidi (a).* -2006. -**203**, № 4. -P. R22–R24.

17. Graham K., Woodward P.M. Cation ordering in perovskites // *J. Mat. Chem.* -2010. -**20**, № 28. -P. 5785–5796.
18. Krohns S. Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: von der Grundlagenforschung zur Anwendung: Erlangung des Doktorgrades/Universität Augsburg.-Augsburg, 2010.
19. Romero J.J., Leret P., Rubio-Marcos F. et al. Evolution of the intergranular phase during sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics // *J. Eur. Cer. Soc.* -2010. -**30**, № 3. -P. 737–742.
20. Jumptam J., Putasaeng B., Yamwong T. et al. Enhancement of giant dielectric response in G-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics // *Cer. Inter.* -2013. -**39**, № 2. -P. 1057–1064.
21. Glazer A.M. The classification of tilted octahedrain perovskites // *Acta Cryst. Sec. B: Struct. Cryst. Chem.* -1972. -**28**, № 11. -P. 3384–3392.
22. Bozin E.S., Petkov V., Barnes P.W. et al. Temperature dependent total scattering structural study of CaCu₃Ti₄O₁₂ // *J. Phys.: Cond. Mat.* -2004. -**16**, № 44. -P. S5091.
23. Subramanian M.A., Li D., Duan N. et al. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases // *J. Solid. State Chem.* -2000. -**151**, № 2. -P. 323–325.
24. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Ленинград: Наука, 1971.
25. Смоленский Г.А., Боков В.А. Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. - Ленинград: Наука, 1985. -С. 306–316.
26. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* -1976. A32. -P. 751–767.
27. Горонувский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
28. Levchenko A.A., Basalik T., le Parlouer P. et al. High-temperature temperature calorimetry and thermal analysis of perovskites, 2015. Retrieved 03.06.2019 from <https://us.setaram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf>
29. Singh L., Rai U.S., Mandal K.D. et al. Progress in the growth of CaCu₃Ti₄O₁₂ and related functional dielectric perovskites // *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* -2014. -**60**, № 2. -P. 15–62.
30. Lu F.-H., Fang F.-X., Chen Y.-S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide // *J. Eur. Ceram. Soc.* -2001. -**21**, № 8. -P. 1093–1099.
31. Li G., Chen Z., Sun X. et al. Electrical properties of AC₃B₄O₁₂-type perovskite ceramics with different cation vacancies // *Mat. Res. Bul.* -2015. -**65**. -P. 260–265.

REFERENCES

1. Ahmadipour M., Ain M. F. A., Ahmad Z. A. A. A short review on coppercalcium titanate (CCTO) electroceramic: synthesis, dielectric properties, film deposition, and sensing application . *Nano-Micro Letters.* 2016. **8** (4): 291.
2. Guillemet-Fritsch S., Lebey T., Boulos M., Durand B. Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ based multiphased ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 2006. **26** (7): 1245.
3. Sinclair D. C., Adams T.B., Morrison F.D., West A.R. CaCu₃Ti₄O₁₂: one-step internal barrier layer capacitor. *Appl. Phys. Lett.* 2002. **80** (12): 2153.
4. Kulawik J., Szwagierczak D., Synkiewicz B. Fabrication of CaCu₃Ti₄O₁₂ multilayer capacitors, their microstructure and dielectric properties. *Ferroelectrics.* 2013. **447** (1): 19.
5. Ramirez M.A., Bueno P.R., Tararamet R., Cavaleiro A.A., Longo E., Vareka J.A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the CaCu₃Ti₄O₁₂ polycrystalline system. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. **42** (18): 185503.
6. Sun D.L., Wu Ai Y., Yin S. T. Structure, properties, and impedance spectroscopy of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by sol-gel process. *J. Am. Cer. Soc.* 2008. **91** (1): 169.
7. Liu J., Smith R. W., Mei W. N. Synthesis of the giant dielectric constant material CaCu₃Ti₄O₁₂ by wet-chemistry methods. *Chem. Mat.* 2007. **19** (24): 6020.
8. Liu J., Sui Y., Duan C.G., Mei W.N., Smith R.W., Hardy J.R. CaCu₃Ti₄O₁₂: Low-temperature synthesis by pyrolysis of anorganic solution. *Chem. Mat.* 2006. **18** (16):3878.
9. Abdelal O.A.A., Hassan A.A., Ali. M.E.S. Dielectric Properties of Calcium Copper Titanates (CaCu₃Ti₄O₁₂) Synthesized by Solid State Reaction. *Arab J. Nucl.Sci. Appl.* 2012. **45** (4):354.
10. Fernandez J. F., Leret P., Romero J.J., De Frutos J., De La Rubia M.B., Martin-González M.S., Costa-Krdmer J.L., Fierro J.L., Quesada A., Garcia M.B. Proofs of the coexistence of two magnetic contributions in pure and doped CaCu₃Ti₄O₁₂ giant dielectric constant ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. **92** (10): 2311.
11. Leret P., De La Rubia M.B., Rubio-Marcos F., Romero J.J., Fernandez J. F. Effect of processing on the sintering of high dielectric constant

- CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* 2011. **8** (5): 1201.
12. Fang T.T., Mei L.T. Evidence of Cu deficiency: a key point for the understanding of the mystery of the giant dielectric constant in CaCu₃Ti₄O₁₂. *J. Am. Cer. Soc.* 2007. **90** (2):638.
 13. Lin Y.-H., Cai J., Li M., Nan C.-W., He J.. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO₂-rich CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Appl.Phys. Let.* 2006. **88** (17):172902.
 14. Hong S.?H., Kim D.Y., Park H.M. Kim Y. Electric and dielectric properties of Nb?doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J. Am. Cer. Soc.* 2007. **90** (7):2118.
 15. Jumpatam J., Putasaeng B., Yamwong T., Thongbai P., Maensiri S.. Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Cer. Inter.* 2013. **39** (2): 1057.
 16. Feng L., Tang X.,Yan Y., Chen X., Jiao Z., Cao G. Decrease of dielectric loss in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by La doping. *Physica Satus Solidi (a)*. 2006. **203** (4): R22.
 17. Graham K., Woodward P. M. Cation ordering in perovskites. *J. Mat. Chem.* 2010. **20** (28): 5785.
 18. Krohns S. Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: von der Grundlagenforschung zur Anwendung: Erlangung des Doktorgrades/ Universität Augsburg. Augsburg, 2010.
 19. Romero J.J., Leret P., Rubio-Marcos F., Quesada A., Fernández J.F.. Evolution of the intergranular phase during sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 2010. **30** (3):737.
 20. Jumpatam, J., Putasaeng B., Yamwong T., Thongbai P., Maensiri S. Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Cer. Inter.* 2013. **39** (2):1057.
 21. Glazer A.M. The classification of tilted octahedrain perovskites. *Acta Cryst. Sec B: Struct. Crys. Chem.* 1972. **28** (11):3384.
 22. Bozin E.S., Petkov V., Barnes P.W., Woodrard P.M., Vogt T., Mahantini S.D., Billinge S.J.L. Temperature dependent total scattering structural study of CaCu₃Ti₄O₁₂. *J. Phys.: Cond. Mat.* 2004. **16** (44): S5091.
 23. Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A., Sleight A.W. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases. *J. Solid. State Chem.* 2000. **151** (2): 323.
 24. Smolensky G.A., Bokov V.A., Isupov V.A. Kraynik N.N., Pasyukov P.E., Shur M.S. *Segnetoelektriki i antisegnetoelektriki*. (Leningrad: Nauka, 1971).
 25. Smolensky G.A., Bokov V.A., Isupov V.A. Kraynik N.N., Pasyukov P.E., Sokolov A.I., Yushin N.K. *Fizika segnetoelektricheskikh yavleniy*. (Leningrad: Nauka, 1985).
 26. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A32**: 751.
 27. Goronovsky L.T., Nazarenko Y.P., Nekryach E.F., *Kratkiy spravochnik po khimii*. (Kiev: Naukova dumka, 1987).
 28. Levchenko A.A., Basalik T., le Parlouer P., Navrotsky A. (2015). "High-temperature temperature calorimetry and thermal analysis of perovskites", Retrieved 03.06.2019, from [https:// us.se-taram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO_019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf](https://us.se-taram.com/wp-content/uploads/2015/01/PO_019-High-temperature-calorimetry-and-thermal-analysis-of-perovskites.pdf)
 29. Singh L., Rai U.S., Mandal K.D., Singh N.B. Progress in the growth of CaCu₃Ti₄O₁₂ and related functional dielectric perovskites. *Prog. Crys. Growth Charact. Mater.* 2014. **60** (2):15.
 30. Lu F.H., Fang F.X., Chen Y.S. Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. **21** (8):1093.
 31. Li G., Chen Z., Sun X., Liu L., Fang L., Elouadi B. Electrical properties of AC₃B₄O₁₂-type perovskite ceramics with different cation vacancies. *Mat. Res. Bull.* 2015. **65**: 260.

Надійшла 07.06.2019