

Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов

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

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ avtumarkin@yandex.ru

Аннотация

Введение. Материалы, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, актуальны для использования в современной сверхвысокочастотной электронике в составе управляемых конденсаторов высокой энергетической плотности, систем преобразования энергии, мощных передающих антенн. Наиболее перспективными материалами для применения в упомянутых устройствах являются сегнетоэлектрики, обладающие высокой диэлектрической нелинейностью. Для увеличения электрической прочности сегнетоэлектрических материалов сегодня разрабатываются композитные структуры на основе смешения сегнетоэлектриков с линейными диэлектриками – материалами, обладающими малой диэлектрической проницаемостью, но высокой электрической прочностью. Преимуществом такого подхода является возможность создания новых многокомпонентных материалов с недостижимыми ранее свойствами и возможность регулировать компонентный состав, размеры включений и электрические свойства композитов в широких пределах. На основе пористого калийжелезосиликатного стекла (KFS), полученного методом ионного обмена, синтезированы стеклокерамические материалы, содержащие титанат бария, с целью использования на сверхвысоких частотах. Показано, что отжиг стеклокерамических композитов в кислородной среде положительно влияет на их структурные и электрические характеристики. Стеклокерамические образцы демонстрируют значительное увеличение диэлектрической проницаемости и снижение потерь после высокотемпературной обработки в кислороде.

Цель работы. Получение стеклокомпозитов посредством низкотемпературного спекания предварительно синтезированного BaTiO₃ (ВТО) и калийжелезосиликатного стекла, а также характеристика структуры и электрических свойств композитов на сверхвысоких частотах (СВЧ).

Материалы и методы. Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-6 на эмиссионной спектральной линии CuK_{α1} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Диэлектрическая проницаемость ϵ образцов на СВЧ оценивалась методом Николсона–Росса при комнатной температуре с использованием Agilent E4980A LCR-meter.

Результаты. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные образцы представляют собой смесь KFS, 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 в кислородной среде, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 10...25 % и рост управляемости при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в 2 раза.

Заключение. Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава с массовой долей ВТО 70 % и массовой долей KFS 30 %. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25 %, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в 2 раза в результате отжига в кислородной среде.

Ключевые слова: стеклокерамические композиты, титанат бария, железосодержащее стекло, СВЧ

Для цитирования: Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов / А. В. Тумаркин, Е. Н. Сапего, А. Г. Гагарин, Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, О. Ю. Синельщикова, С. И. Свиридов // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2022. Т. 25, № 3. С. 86–95. doi: 10.32603/1993-8985-2022-25-3-86-95

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01024-21-02 от 29.09.2021 (проект FSEE-2021-0014), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-07-00600).

Статья поступила в редакцию 01.12.2021; принята к публикации после рецензирования 17.03.2022; опубликована онлайн 28.06.2022

Structural and Electrical Properties of Glass-Ceramic Ferroelectric Composite Materials

Andrey V. Tumarkin ¹✉, Evgeny N. Sapego ¹, Alexander G. Gagarin ¹,
Natalya G. Tyurnina ², Zoya G. Tyurnina ², Olga Yu. Sinelshchikova ², Sergey I. Sviridov ²

¹ Saint Petersburg Electrotechnical University, St Petersburg, Russia

² Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia

✉ avtumarkin@yandex.ru

Abstract

Introduction. Materials exhibiting high dielectric permittivity are relevant for use in modern ultrahigh-frequency electronics. Among them, ferroelectrics with high dielectric nonlinearity present particular interest. The electrical strength of ferroelectric materials can be increased using modern composite structures based on mixing ferroelectrics and linear dielectrics – materials exhibiting simultaneously low dielectric permittivity and high electrical strength. This approach provides for the opportunity of creating new multicomponent materials with previously unattainable properties and adjusting their component composition, inclusion size and electrical properties across a wide range. In this work, on the basis of porous potassium-iron-silicate glass (KFS) obtained by ion exchange, glass-ceramic materials containing barium titanate were synthesized for use at ultrahigh frequencies.

Aim. Production of glass composites by low-temperature sintering of pre-synthesized BaTiO₃ (BTO) and potassium-iron-silicate glass, as well as characterization of their structural and electrical properties at ultrahigh frequencies (microwave).

Materials and methods. The crystal structure and phase composition of the obtained films were studied by X-ray diffraction using a DRON-6 diffractometer by the emission spectral line CuK_{α1} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The dielectric permittivity (ϵ) of microwave samples was evaluated by the Nicholson–Ross method at room temperature using an Agilent E4980A LCR-meter.

Results. According to X-ray diffraction analysis, the synthesized samples are a mixture of KFS glass, ferroelectric BaTiO₃ and dielectric barium polytitanates; the ratio of the latter determines the electrical properties of the composites. Depending on the content of barium titanate, the studied samples demonstrate a dielectric constant from 50 to 270 at a dielectric loss level of 0.1...0.02. The samples subjected to annealing in an oxygen medium showed an increase in dielectric permittivity by 10...25 % and an increase in controllability with a decrease in dielectric losses by an average of two times.

Conclusion. The composite composition of 70 wt % BTO /30 wt % KFS was found to be the most promising in terms of structural and electrical properties. This composite showed an increase in dielectric permittivity by 25 % and a significant increase in nonlinearity, at the same time as reducing losses by more than two times as a result of annealing in an oxygen medium.

Keywords: glass-ceramic composites, barium titanate, iron-containing glass, microwave

For citation: Tumarkin A. V., Sapego E. N., Gagarin A. G., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Sinelshchikova O. Yu., Sviridov S. I. Structural and Electrical Properties of Glass-Ceramic Ferroelectric Composite Materials. Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 2022, vol. 25, no. 3, pp. 86–95. doi: 10.32603/1993-8985-2022-25-3-86-95

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Source of financing. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation № 075-01024-21-02 dated 29.09.2021 (grant number no. FSEE-2021-0014) and Russian Science Foundation project no. 19-07-00600.

Submitted 01.12.2021; accepted 17.03.2022; published online 28.06.2022

Введение. Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле.

На основе СЭ-материалов созданы такие СВЧ-устройства, как перестраиваемые конденсаторы, линии задержки, фазовращатели и др. [1–3].

Однако, как и любые функциональные ма-

Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов

Structural and Electrical Properties of Glass-Ceramic Ferroelectric Composite Materials

териалы, сегнетоэлектрики имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение в СВЧ-устройствах. Слабыми сторонами СЭ-материалов являются достаточно высокие СВЧ-потери, сильная зависимость свойств от температуры и трудности согласования материала с большой диэлектрической проницаемостью с СВЧ-цепями [4].

Один из путей улучшения функциональных характеристик СЭ-материалов – создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики [5–8]. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Преимуществом данного подхода 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 [9–15].

Цель исследований, описываемых в данной статье, – получение сегнетоэлектрических стеклокомпозитов посредством низкотемпературного спекания предварительно синтезированного BaTiO_3 и калийжелезосиликатного стекла, а также характеристика структуры и электрических свойств композитов на сверхвысоких частотах.

Методы. В качестве исходных реактивов для получения BaTiO_3 использовались химически чистые TiCl_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OH , HNO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Хлорид титана растворялся в охлажденной воде в объемном соотношении 1:5, после чего осаждался водным раствором аммиака. Полученный осадок тщательно промывался дистиллированной водой и растворялся в 1.4 моль/л растворе азотной кислоты. Концентрацию полученного раствора $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ проверяли весовым методом, после чего в него добавляли предварительно подготовленные растворы нитрата

бария и глицина в молярном соотношении $1 \text{TiO}(\text{NO}_3)_2 : 1 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : 2.4 \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Полученная смесь сушилась при 80°C , после чего сжигалась в фарфоровом тигле при температуре 650°C в течение 1 ч на воздухе. Образовавшийся при сжигании объемный пористый спек белого цвета измельчался вручную в агатовой ступке и подвергался дополнительной термообработке при температуре 950°C в течение 5 ч. Полноту формирования титаната бария контролировали с помощью рентгенофазового анализа.

В качестве исходных реактивов для синтеза железосодержащего стекла использовали химически чистые реактивы (K_2CO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2). Варку стекла проводили в платиновом тигле при температуре 1500°C в воздушной атмосфере силитовой печи в течение 2 ч с последующим отжигом при температуре 600°C .

Для получения стеклокерамических композитов исходное KFS измельчалось с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch) с использованием яшмовой размольной гарнитуры в течение 20 мин с частотой вращения 350 мин^{-1} и смешивалось с BaTiO_3 (массовая доля BaTiO_3 10...99 %). Для гомогенизации полученной стеклокерамической композиции исходные навески, взятые в нужных пропорциях, были перемешаны вручную с добавлением этилового спирта и спрессованы в таблетки диаметром 10 мм и высотой 1 мм (Пресс ЛПГ 20, усилие 4 т). Для улучшения механических свойств полученных стеклокерамических композитов спрессованные таблетки были термообработаны при температуре 630°C в течение 60 мин (температура обжига была подобрана таким образом, чтобы обеспечить оплавление образца, т. е. выше температуры стеклования).

Рентгеновские дифракционные картины образцов получали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3 ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$) при комнатной температуре.

Диэлектрическая проницаемость ϵ образцов на СВЧ оценивалась методом Николсона–Росса. Для этого использовалась микрополосковая линия передачи, подключенная к векторному сетевому анализатору. В описываемой работе были

измерены коэффициент отражения и фаза коэффициента пропускания на частоте 3 ГГц, когда образцы накладывались на линию передачи. Затем данные измерений были пересчитаны в диэлектрическую проницаемость. Диэлектрические потери ($\tan \delta$) стеклокерамических структур измеряли в плоскопараллельных образцах с серебряными электродами на частоте 1 МГц при комнатной температуре с использованием Agilent E4980A LCR-meter.

Результаты. На рис. 1 представлены сравнительные дифрактограммы образцов, содержащих различное количество титаната бария, до и после отжига в кислородной атмосфере. По данным РФА, термообработка смесей не приводит к химическому взаимодействию между стеклом и кристаллической фазой: в образцах, содержащих 30 % и более титаната бария, присутствует выраженная фаза BaTiO_3 (номер в базе международного центра дифракционных данных – Pdf 5-626). Также на дифрактограммах присутствуют рефлексы вторичных полититанатов бария, обозначенные *. Кроме того, обращают на себя внимание затянутые передние фронты рефлексов (200) и (211), а также сдвиг рефлексов (110) в сторону больших углов, что также может быть связано с присутствием в композите кристаллических фаз вторичных полититанатов бария, таких, как BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 и т. д.

При сопоставлении дифрактограмм до и после отжига обращают на себя внимание 3 фактора:

- для образца 30 % ВТО отжиг способствует как улучшению кристаллической структуры титаната бария, так и росту интенсивности рефлексов вторичных фаз;
- увеличение интенсивности рефлексов титаната бария в результате отжига, свидетельствующее об улучшении кристаллической структуры, наиболее выражено для образца 70 % ВТО;
- смещение позиций рефлексов в сторону больших углов и увеличение интегральной ширины пиков для образца 95 % ВТО может быть объяснено частичным превращением титаната бария в полититанаты в кислородной среде.

Таким образом, наиболее благоприятное воздействие отжиг оказал на образец 70 % ВТО/30 % КФС.

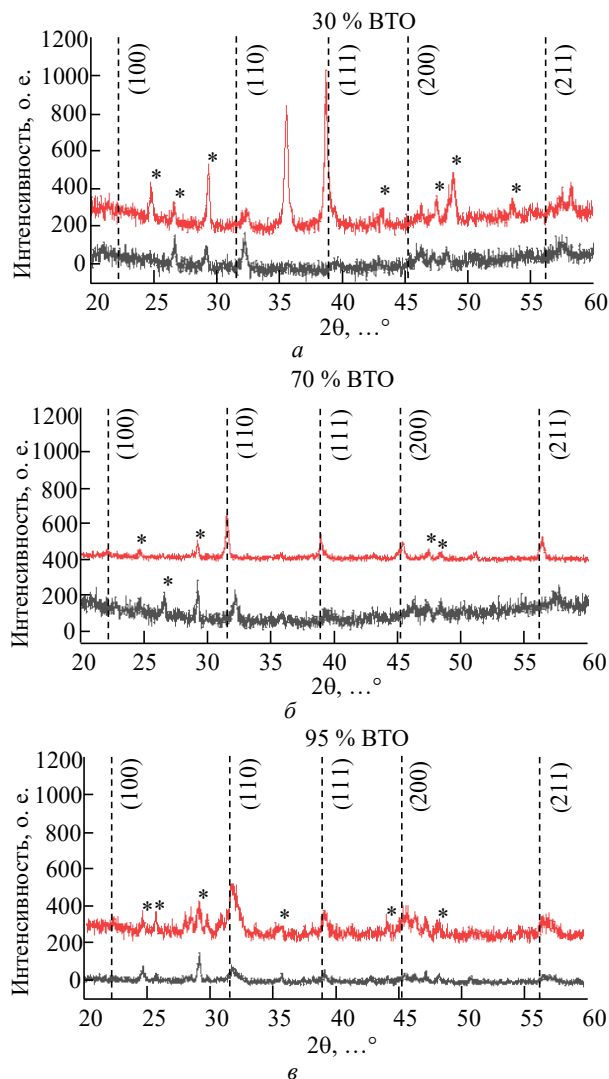


Рис. 1. Дифрактограммы стеклокерамических композитов различного состава до (нижний спектр) и после (верхний спектр) отжига в кислороде: а – 30 % ВТО; б – 70 % ВТО; в – 95 % ВТО

Fig. 1. X-Ray diffraction of glass-ceramic composites of various compositions before (bottom) and after (top) annealing in oxygen: а – 30 % ВТО; б – 70 % ВТО; в – 95 % ВТО

Изображения поверхности композита, содержащего 70 % ВТО и 30 % КФС до (а) и после отжига (б) в кислороде, полученные в режиме обратного рассеяния электронов, показаны на рис. 2. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), образец как до, так и после отжига представляет собой двухкомпонентный композит, состоящий из титаната бария и стеклянных зерен. Сегнетоэлектрическую фазу можно рассматривать как матричную, поскольку массовая доля ВТО в композите 70 %. Принадлежность зерна к титанату бария или к КФС определялась с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА). Перед отжигом в кислороде титанат бария (свет-

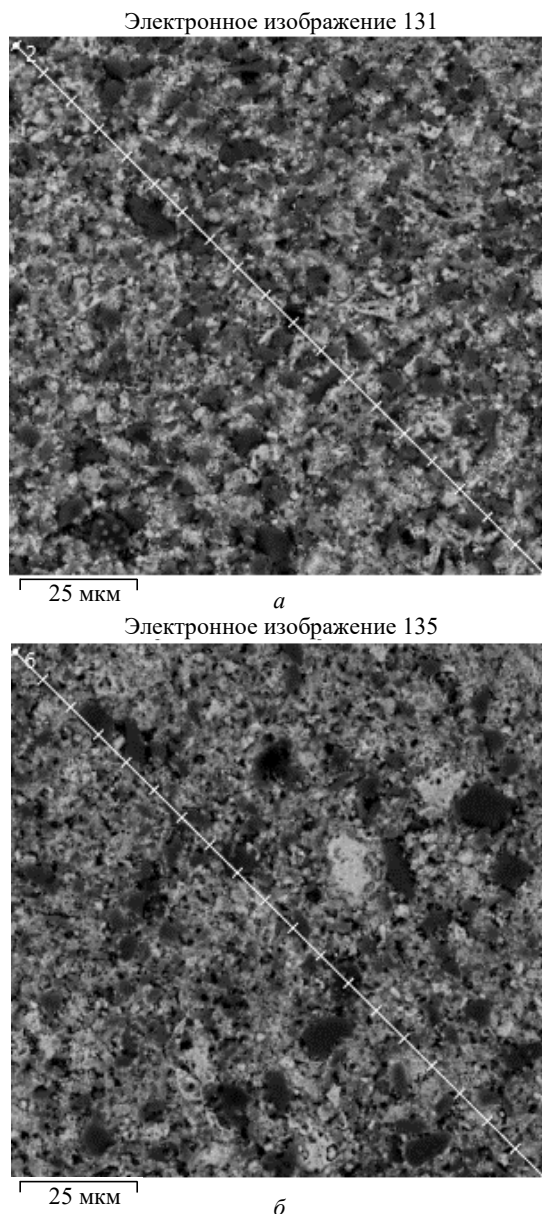


Рис. 2. Данные СЭМ-композиата, содержащего 70 % ВТО и 30 % КФС: а – до отжига в кислороде; б – после отжига в кислороде

Fig. 2. SEM data of a composite containing 70 % BTO and 30 % KFS: а – before annealing in oxygen; б – after annealing in oxygen

лые зерна) представляет собой мелкодисперсную фазу с размерами зерен от 0.3 до 1.5 мкм, гранулы КФС (темные зерна) достигают размеров 2...10 мкм.

Средние значения содержания элементов в композите 70 % ВТО / 30 % КФС до и после отжига в кислороде
Average values of elemental composition in the composite 70 % BTO / 30 % KFS before and after annealing in oxygen

Стадия	О, %	К, %	Fe, %	Si, %	Ba, %	Ti, %	Общ., %
До отжига	60.2	3.1	4.4	11.4	10	10.8	100
После отжига	60.3	4.4	7.0	12.4	8.2	7.7	100

Микрофотографии позволяют оценить изменения морфологии поверхности стеклокерамических образцов в результате отжига. Анализ интегрального распределения зерен КФС по размерам, проведенный методом обработки изображений с использованием программы ImageJ, указывает на незначительное уменьшение размера зерен фазы КФС после отжига до 1...8 мкм. Распределение зерен фазы ВТО становится более равномерным после отжига, а сама фаза становится мелкодисперсной с размерами зерен 0.2...1 мкм.

Результаты энергодисперсионного анализа композита до и после отжига, усредненные по 20 точкам на площади 100×100 мкм, представлены в таблице. Данные ЭДА указывают на то, что элементный состав композита приблизительно соответствует составу порошка-прекурсора ВТО/КФС с учетом точности анализа ЭДА. Другие исследованные композиты демонстрируют те же тенденции в элементном составе.

На рис. 3 представлена зависимость диэлектрической проницаемости отожженных сегнетоэлектрических композитов от их компонентного состава в диапазоне частот 3...10 ГГц. Образцы можно условно разделить на две группы: композиты с содержанием тита-

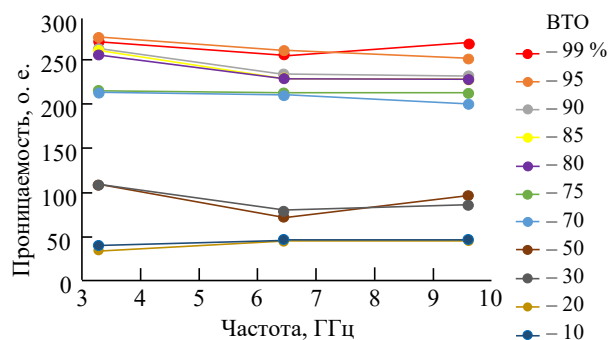


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость образцов с различным содержанием титаната бария после отжига в кислороде

Fig. 3. Permittivity of samples with different barium titanate content after annealing in oxygen

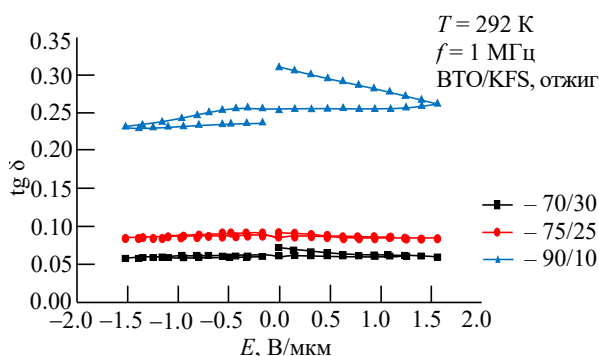


Рис. 4. Диэлектрические потери образцов с различным содержанием титаната бария после отжига в кислороде

Fig. 4. Dielectric losses of samples with different barium titanate content after annealing in oxygen

тата бария до 50 %, проявляющие ϵ менее 100, и композиты, содержащие от 70 до 99 % ВТО, демонстрирующие проницаемость в диапазоне 200...280. Для всех исследуемых образцов, подверженных отжигу в кислородной среде, после высокотемпературной обработки наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 10...25 %

На рис. 4 представлены зависимости диэлектрических потерь исследуемых композитов от напряженности управляющего поля в положительной и отрицательной полярностях, измеренные на частоте 1 МГц. Хорошо заметен рост $\text{tg } \delta$ при увеличении концентрации титаната бария в составе композита. С точки зрения уровня потерь наибольший интерес представляет состав 70 % ВТО/30 % KFS.

На рис. 5 приведены зависимости нормированной на максимальное значение емкости образцов, содержащих 70 и 95 % ВТО, от напряженности приложенного управляющего поля. Сравнение образцов до и после высокотемпературной обработки в кислороде однозначно свидетельствует в пользу последней. С учетом диэлектрических потерь на уровне $\text{tg } \delta = 0.06$ изменение емкости (управляемость) образца с содержанием 70 % ВТО на 3 % в поле 1.6 В/мкм представляется перспективным для СВЧ-применений.

Отметим, что композиты составов 70 и 95 % ВТО проявляют близкую нелинейность после отжига в кислородной среде при существенно различной концентрации нелинейного диэлектрика в композите. Высокотемператур-

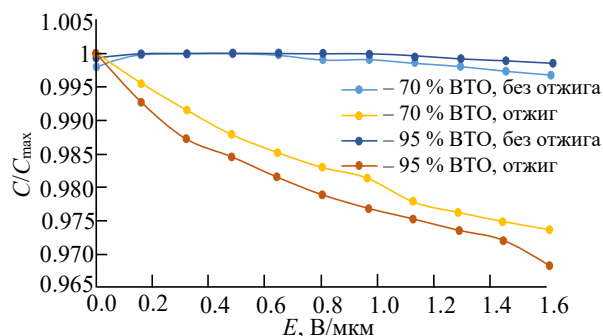


Рис. 5. Зависимость емкости образцов с различным содержанием титаната бария до и после отжига в кислороде от напряженности управляющего поля

Fig. 5. Dependence of the capacity of samples with different content of barium titanate before and after annealing in oxygen on the intensity of the control field

ная обработка в кислороде оказывает различное влияние на химический состав исследуемых образцов (соотношение BaTiO_3 и полтитанатов бария), что и определяет их электрические свойства.

Обсуждение. Согласно данным рентгеноструктурного анализа синтезированные образцы представляют собой смесь KFeSi-стекла, сегнетоэлектрического BaTiO_3 и диэлектрических полтитанатов 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 на 10...25 % и рост управляемости при уменьшении диэлектрических потерь в среднем в 2 раза.

Наиболее перспективным с точки зрения структурных и электрических свойств представляется композит состава 70 % ВТО/30 % KFS, демонстрирующий минимальные значения пористости и максимальные значения микротвердости. Для данного композита наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости на 25 %, существенный рост нелинейности при одновременном снижении потерь более чем в 2 раза в результате отжига в кислородной среде.

Авторский вклад

Тумаркин Андрей Вилевич – руководство и постановка исследований, обсуждение результатов, структурные измерения.

Сапего Евгений Николаевич – литературный обзор, структурные исследования.

Гагарин Александр Геннадиевич – электрофизические исследования.

Тюрнина Наталья Геральдовна – синтез образцов.

Тюрнина Зоя Геральдовна – исследования структурных и химических свойств синтезированных образцов.

Синельщикова Ольга Юрьевна – высокотемпературная обработка синтезированных образцов.

Свиридов Сергей Иванович – постановка химических исследований синтезированных образцов.

Author's contribution

Andrey V. Tumarkin, management and formulation of research, discussion of results, structural measurements.

Evgeny N. Sapego, literary review, structural investigation.

Alexander G. Gagarin, electrophysical investigation.

Natalya G. Tyurnina, synthesis of samples.

Zoya G. Tyurnina, studies of the structural and chemical properties of synthesized samples.

Olga Yu. Sinelshchikova, high-temperature processing of synthesized samples.

Sergey I. Sviridov, setting up chemical studies of synthesized samples.

Список литературы

1. Design and development of a tunable ferroelectric microwave surface mounted device / C. Borderon, S. Ginestar, H. W. Gundel, A. Haskou, K. Nadaud, R. Renoud, A. Sharaiha // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2020. Vol. 67, № 9. P. 1733–1737. doi: 10.1109/TUFFC.2020.2986227
2. Frequency tunable antennas based on innovative materials / L. Huitema, A. Crunteanu, H. Wong, A. Ghalem, M. Rammalet // IEEE Intern. Conf. on Computational Electromagnetics (ICCEM), Kumamoto, Japan, 8–10 March 2017. P. 28–30. doi: 10.1109/COMPEM.2017.7912722
3. Characterization and Performance Analysis of BST-Based Ferroelectric Varactors in the Millimeter-Wave Domain / A. Crunteanu, V. Muzzupapa, A. Ghalem, L. Huitema, D. Passerieux, C. Borderon, R. Renoud, H. W. Gundel // Crystals. 2021. Vol. 11, № 3. P. 277. doi: 10.3390/cryst11030277
4. Nguyen Q. M., Anthony T. K., Zaghloul A. I. Free-Space-Impedance-Matched composite dielectric metamaterial with high refractive index // IEEE Antennas and Wireless Propagation Let. 2019. Vol. 18, № 12. P. 2751–2755. doi: 10.1109/LAWP.2019.2951122
5. Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application // J. of Advanced Dielectrics. 2013. Vol. 03, № 1. P. 1330001. doi: 10.1142/S2010135X13300016
6. Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances / Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, Sh. Zhang, M. T. Lanagan, H. Liu // Advanced Materials. 2017. Vol. 29, № 20. P. 1601727. doi: 10.1002/adma.201601727
7. Qi H., Zuo R. Linear-like lead-free relaxor antiferroelectric ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) TiO_3 – NaNbO_3 with giant energy-storage density/efficiency and super stability against temperature and frequency // J. of Materials Chemistry A. 2019. Vol. 7, № 8. P. 3971–3978. doi: 10.1039/C8TA12232F
8. Novel BiFeO_3 – BaTiO_3 – $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramics for energy-storage capacitors / D. Zheng, R. Zuo, D. Zhang, Y. Li // J. of the American Ceramic Society. 2015. Vol. 98, № 9. P. 2692–2695. doi: 10.1111/jace.13737
9. Low permittivity ferroelectric composite ceramics for tunable applications / E. A. Nenasheva, N. F. Kartenko, I. M. Gaidamaka, S. S. Redozubov, A. B. Kozyrev, A. D. Kanareykin // Ferroelectrics. 2017. Vol. 506, № 1. P. 174–183. doi: 10.1080/00150193.2017.1282761
10. Observation of an anomalous correlation between permittivity and tunability of a doped (Ba,Sr) TiO_3 ferroelectric ceramic developed for microwave applications / A. B. Kozyrev, A. D. Kanareykin, E. A. Nenasheva, V. N. Osadchy, D. M. Kosmin // Applied Physics Let. 2009. Vol. 95, № 1. P. 012908. doi: 10.1063/1.3168650
11. Microstructures and dielectric tunable properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ – MgO – $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ composite ceramics / Z. He, B. Liu, Ch. Li, Y. He // Ceramics International. 2015. Vol. 41, № 5. P. 6286–6292. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.053
12. Mahmoud A. E., Moeen S., Gerges M. K. Enhancing the tunability properties of pure (Ba,Sr) TiO_3 lead-free ferroelectric by polar nanoregion contributions // J. of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. Vol. 32, № 10. P. 13248–13260. doi: 10.1007/s10854-021-05879-6
13. High-Frequency Characteristics of (Ba,Sr) TiO_3 Tunable Ceramics with Various Additives Intended for Accelerator Physics / E. A. Nenasheva, A. D. Kanareykin, A. I. Dedyk, S. F. Karmanenko, A. S. Semenov // Integrated Ferroelectrics. 2005. Vol. 70, № 1. P. 107–113. doi: 10.1080/10584580490895275
14. The abnormal increase of tunability in ferroelectric-dielectric composite ceramics and its origin / X. Ma, S. Li, Y. He, T. Liu, Y. Xu // J. of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 739. P. 755–763. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.279

15. The effect of transition metal oxides on the tunability and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaWO_4 composite ceramics / M. Zhang, J. Zhai, Bo. Shen,

X. Yao // Materials Chemistry and Physics. 2011. Vol. 128, № 3. P. 525–529. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.043

Информация об авторах

Тумаркин Андрей Вилевич – доктор технических наук (2017), доцент (2005), профессор кафедры физической электроники и технологии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов – технология и свойства функциональных материалов.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: avtumarkin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9858-3846>

Сапего Евгений Николаевич – исследователь (аспирантура Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), 2021), младший научный сотрудник (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), 2019). Автор 15 научных работ. Сфера научных интересов – технология и свойства функциональных материалов.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: ensapego@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1124-4081>

Гагарин Александр Геннадиевич – кандидат технических наук (2007), доцент кафедры физической электроники и технологии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина). Автор более 50 научных работ. Сфера научных интересов – применение сегнетоэлектриков в СВЧ-электронике.

Адрес: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5 Ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия

E-mail: aggagarin@etu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5673-2372>

Тюрнина Наталья Геральдовна – кандидат химических наук (2009), заместитель директора по научной работе, старший научный сотрудник Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов – изучение фазовых равновесий в силикатных системах; синтез биоактивных материалов; исследование и анализ механизма и кинетики формирования новых материалов в процессе ионного обмена; исследование физико-химических и термодинамических свойств синтезированных материалов; синтез новых неорганических функциональных материалов.

Адрес: Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

E-mail: turnina.ng@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

Тюрнина Зоя Геральдовна – кандидат химических наук (2008), старший научный сотрудник Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов – изучение термодинамических свойств; исследования физико-химических свойств стекол и расплавов; проведение ионообменной обработки стекол в расплаве солей; исследование и анализ механизма и кинетики формирования пористых стекол, образующихся в результате ионного обмена между щелочными катионами стекла и катионами солевого расплава; синтез новых неорганических функциональных материалов.

Адрес: Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

E-mail: turnina.zg@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Синельщикова Ольга Юрьевна – кандидат химических наук (2010), старший научный сотрудник Лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов – синтез и свойства функциональных неорганических материалов.

Адрес: Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

E-mail: sinelshikova@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0207-8429>

Свиридов Сергей Иванович – доктор химических наук (2001), ведущий научный сотрудник Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. Автор более 100 научных работ. Сфера научных интересов – диффузия и кинетика межфазных взаимодействий в оксидных стеклах; создание защитных покрытия; синтез новых неорганических функциональных материалов.

Адрес: Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

E-mail: sviridov@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>

References

1. Borderon C., Ginestar S., Gundel H. W., Haskou A., Nadaud K., Renoud R., Sharaiha A. Design and Development of a Tunable Ferroelectric Microwave Surface Mounted Device. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2020, vol. 67, no. 9, pp. 1733–1737. doi: 10.1109/TUFFC.2020.2986227
2. Huitema L., Crunteanu A., Wong H., Ghalem A., Rammalet M. Frequency Tunable Antennas Based on Innovative Materials. *IEEE Intern. Conf. on Computational Electromagnetics (ICCEM)*, Kumamoto, Japan, 8–10 March 2017, pp. 28–30. doi: 10.1109/COMPEM.2017.7912722
3. Crunteanu A., Muzzupapa V., Ghalem A., Huitema L., Passerieux D., Borderon C., Renoud R., Gundel H. W. Characterization and Performance Analysis of BST-Based Ferroelectric Varactors in the Millimeter-Wave Domain. *Crystals*. 2021, vol. 11, no. 3, p. 277. doi: 10.3390/cryst11030277
4. Nguyen Q. M., Anthony T. K., Zaghloul A. I. Free-Space-Impedance-Matched Composite Dielectric Metamaterial with High Refractive Index. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Let.* 2019, vol. 18, no. 12, pp. 2751–2755. doi: 10.1109/LAWP.2019.2951122
5. Hao X. A Review on the Dielectric Materials for High Energy-Storage Application. *J. of Advanced Dielectrics*. 2013, vol. 3, no. 1, p. 1330001. doi: 10.1142/S2010135X13300016
6. Yao Z., Song Z., Hao H., Yu Z., Cao M., Zhang Sh., Lanagan M. T., Liu H. Homogeneous/Inhomogeneous-Structured Dielectrics and Their Energy-Storage Performances. *Advanced Materials*. 2017, vol. 29, no. 20, p. 1601727. doi: 10.1002/adma.201601727
7. Qi H., Zuo R. Linear-Like Lead-Free Relaxor Antiferroelectric ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – NaNbO_3) with Giant Energy-Storage Density/Efficiency and Super Stability Against Temperature and Frequency. *J. of Materials Chemistry A*. 2019, vol. 7, no. 8, pp. 3971–3978. doi: 10.1039/C8TA12232F
8. Zheng D., Zuo R., Zhang D., Li Y. Novel BiFeO_3 – BaTiO_3 – $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Lead-Free Relaxor Ferroelectric Ceramics for Energy-Storage Capacitors. *J. of the American Ceramic Society*. 2015, vol. 98, no. 9, pp. 2692–2695. doi: 10.1111/jace.13737
9. Nenasheva E. A., Kartenko N. F., Gaidamaka I. M., Redozubov S. S., Kozyrev A. B., Kanareykin A. D. Low Permittivity Ferroelectric Composite Ceramics for Tunable Applications. *Ferroelectrics*. 2017, vol. 506, no. 1, pp. 174–183. doi: 10.1080/00150193.2017.1282761
10. Kozyrev A. B., Kanareykin A. D., Nenasheva E. A., Osadchy V. N., Kosmin D. M. Observation of an Anomalous Correlation between Permittivity and Tunability of a Doped (Ba,SrTiO_3) Ferroelectric Ceramic Developed for Microwave Applications. *Applied Physics Let.* 2009, vol. 95, no. 1, p. 012908. doi: 10.1063/1.3168650
11. He Z., Liu B., Li Ch., He Y. Microstructures and Dielectric Tunable Properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ – MgO – $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ Composite Ceramics. *Ceramics Intern.* 2015, vol. 41, no. 5, pp. 6286–6292. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.053
12. Mahmoud A. E., Moeen S., Gerges M. K. Enhancing the Tunability Properties of Pure (Ba,SrTiO_3) Lead-Free Ferroelectric by Polar Nanoregion Contributions. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021, vol. 32, no. 10, pp. 13248–13260. doi: 10.1007/s10854-021-05879-6
13. Nenasheva E. A., Kanareykin A. D., Dedyk A. I., Karmanenko S. F., Semenov A. S. High-Frequency Characteristics of (Ba,SrTiO_3) Tunable Ceramics with Various Additives Intended for Accelerator Physics. *Integrated Ferroelectrics*. 2005, vol. 70, no. 1, pp. 107–113. doi: 10.1080/10584580490895275
14. Ma X., Li S., He Y., Liu T., Xu Y. The Abnormal Increase of Tunability in Ferroelectric-Dielectric Composite Ceramics and Its Origin. *J. of Alloys and Compounds*. 2018, vol. 739, pp. 755–763. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.279
15. Zhang M., Zhai J., Shen Bo., Yao X. The Effect of Transition Metal Oxides on the Tunability and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaWO_4 Composite Ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, vol. 128, no. 3, pp. 525–529. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.043

Information about the authors

Andrey V. Tumarkin, Dr Sci. (Eng.) (2017), Associate Professor (2005), Professor of the Department of Physical Electronics and Technology of the Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of more than 100

scientific publications. Area of expertise: technology and properties of functional materials.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: avtumarkin@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9858-3846>

Evgeny N. Sapego, Postgraduate Student (2021), Researcher Assistant (2019) of the Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of 15 scientific publications. Area of expertise: technology and properties of functional materials.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: ensapego@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1124-4081>

Alexander G. Gagarin, Cand. Sci (Eng.) (2007), Associate Professor of the Department of Physical Electronics and Technology of the Saint Petersburg Electrotechnical University. The author of more than 50 scientific publications. Area of expertise: application of ferroelectrics in SHF electronics.

Address: Saint Petersburg Electrotechnical University, 5 F, Professor Popov St., St Petersburg 197022, Russia

E-mail: aggagarin@etu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5673-2372>

Natalya G. Tyurnina, Cand. Sci (Chem.) (2009), Deputy Director for scientific work, Senior Researcher of the Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. The author of more than 100 scientific publications. Area of expertise: study of phase equilibria in silicate systems; synthesis of bioactive materials; research and analysis of the mechanism and kinetics of the formation of new materials in the process of ion exchange; study of physico-chemical and thermodynamic properties of synthesized materials; synthesis of new inorganic functional materials.

Address: Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 2, Makarova emb., St Petersburg 199034, Russia

E-mail: turnina.ng@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

Zoya G. Tyurnina, Cand. Sci (Chem.) (2008), Senior Researcher of the Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. The author of more than 100 scientific publications. Area of expertise: study of thermodynamic properties; research of physico-chemical properties of glasses and melts; ion exchange treatment of glasses in molten salts; research and analysis of the mechanism and kinetics of the formation of porous glasses formed as a result of ion exchange between alkaline glass cations and salt melt cations; synthesis of new inorganic functional materials.

Address: Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 2, Makarova emb., St Petersburg 199034, Russia

E-mail: turnina.zg@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

Olga Yu. Sinelshchikova, Cand. Sci (Chem.) (2010), Senior Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Design and Synthesis of Functional Materials of the Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. The author of more than 100 scientific publications. Area of expertise: synthesis and properties of functional inorganic materials.

Address: Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 2, Makarova emb., St Petersburg 199034, Russia

E-mail: sinelshikova@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0207-8429>

Sergey I. Sviridov, Dr Sci. (Chem.) (2001), Deputy Director for scientific work, Senior Researcher at the Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences. Author of more than 100 scientific publication. Area of expertise: diffusion and kinetics of interfacial interactions in oxide glasses; creation of protective coatings; synthesis of new inorganic functional materials.

Address: Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 2, Makarova emb., St Petersburg 199034, Russia

E-mail: sviridov@iscras.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1085-8900>