

О. М. Борисенко¹, д-р техн. наук, професор, К. О. Горбунов¹, канд. техн. наук, доцент, Г. М. Шабанова¹, д-р техн. наук, професор, С. М. Логвінков², д-р техн. наук, професор

СУЧАСНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ БАРІЮ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

²Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова,
Харків

Ключові слова: діелектричні матеріали, керамічні матеріали, система ВаО–ТіО₂, функціональні властивості, діелектрична проникність.

Вступ

Мікрохвильові діелектричні матеріали відіграють ключову роль у розвитку сучасних телекомунікацій, забезпечуючи ефективну роботу як наземних, так і супутникових систем зв'язку. Вони застосовуються у широкому спектрі технологій, включаючи Інтернет речей, програмно визначуване радіо, глобальну систему позиціонування, супутникове телебачення та екологічний моніторинг [1–3].

Мобільні телефони залишаються одними з найпоширеніших технологій на планеті, а прогнозоване зростання Інтернету речей (IoT) стимулює інтеграцію численних повсякденних пристроїв у мережі за допомогою технологій радіочастотної ідентифікації, друкованої електроніки та сенсорних систем. Мережі п'ятого покоління, або 5G, стають наступним етапом розвитку мобільного зв'язку після стандартів 4G/LTE-Advanced [4]. Вони здатні забезпечувати не лише високі швидкості передачі даних, а й підтримку нових сфер використання, таких як IoT, мовні та мультимедійні сервіси, а також критично важливі комунікації в умовах надзвичайних ситуацій. Розробка стандартів LTE-A та 5G супроводжується необхідністю вдосконалення конструкцій антен і фільтрів, що вимагає нових підходів до створення мікрохвильових діелектричних компонентів.

Сучасні бездротові системи стимулюють попит на матеріали з низькими втратами, керовані діелектрики, мікрохвильові ферити та засоби екранування електромагнітних завад. Розвиток низьковтратних діелектричних оксидних керамік сприяв значній мініатюризації та зниженню вартості компонентів фільтрів, генераторів та антен, що застосовуються від мобільних пристроїв до систем Інтернету речей. Крім того, зростає потреба в матеріалах із низькими температурами спікання для зменшення енергетичних витрат та забезпечення інтеграції з полімерами і електродами на основі срібла. У цьому напрямі активно розробляються полімер–керамічні композити, які поєднують гнучкість полімерів і високі діелектричні властивості кераміки [5–8].

Керамічні матеріали застосовуються залежно від їхньої діелектричної проникності. Матеріали з низькою проникністю використовуються для міліметровохвильового зв'язку та підкладок інтегральних схем, середня проникність забезпечує ефективний супутниковий зв'язок і роботу базових станцій мобільного зв'язку, а висока діелектрична проникність дозволяє досягати значної мініатюризації компонентів у мобільних телефонах. Таким чином, розвиток мікрохвильових діелектричних матеріалів є критично важливим для підтримки сучасних і майбутніх бездротових телекомунікаційних техно-

логії, забезпечуючи оптимальний баланс між продуктивністю, компактністю та економічною ефективністю компонентів.

Сучасні відомості про будову системи ВаО–ТіО₂

Система ВаО–ТіО₂ залишається однією з ключових у дослідженні оксидних матеріалів завдяки її проміжним фазам із потенційними функціональними властивостями [5–7, 9–11]. ВаТіО₃, який був першим полікристалічним п'єзоелектричним матеріалом у цій системі, демонструє порівняно низький п'єзоелектричний коефіцієнт (~191 пКл/Н), що обмежує його використання у п'єзоелектричних пристроях. Водночас, основна увага до ВаТіО₃ зосереджена на його високих діелектричних властивостях, що робить його важливим матеріалом для багат шарових керамічних конденсаторів [12].

Окрім ВаТіО₃, система містить вісім проміжних фаз [6, 7]: Ва₂ТіО₄, Ва₁₁Ті₁₀О₃₁, ВаТі₂О₅, Ва₆Ті₁₇О₄₀, Ва₄Ті₁₃О₃₀, ВаТі₄О₉, Ва₂Ті₉О₂₀ та ВаТі₅О₁₁ (табл. 1). Більшість цих фаз мають потенціал для функціонального застосування, проте вони були обмежені увагою, переважно через неоднозначності щодо точок інваріантності та температурних діапазонів стабільності. Крім того, фундаментальні параметри та фізико-хімічні властивості цих фаз залишаються недостатньо вивченими, що відкриває перспективи для подальших досліджень.

Автори [6, 7] представили комплексну фазову діаграму системи ВаО–ТіО₂ (рис. 1), вони поєднали раніше встановлені та прийняті дані з експериментальним підтвердженням температурних діапазонів стабільності проміжних фаз, за винятком Ва₂ТіО₄ та ВаТіО₃, для яких діапазони стабільності вже були відомі. Ця фазова діаграма була розширена від кривої ліквідності до абсолютного нуля температури, що дозволяє врахувати відсутні кристалографічні та сегнетоелектричні фазові перетворення та зробити модель максимально повною для подальшого використання у дослідженнях.

Сполуки титанату барію, що формуються в системі ВаО–ТіО₂, займають важливе місце серед матеріалів електронної кераміки та широко застосовуються у виробництві керамічних конденсаторів. Особливу увагу привертають фази з підвищеним вмістом ТіО₂, які характеризуються стабільністю діелектричних параметрів у широкому температурному діапазоні, відносно високими значеннями діелектричної проникності та малими діелектричними втратами [5, 12].

ВаТіО₃

ВаТіО₃ є одним із найбільш досліджуваних фероелектричних матеріалів, який привертає постійну увагу науковців з моменту його відкриття [13]. Він характеризується унікальним поєднанням властивостей, включно з фероелектричністю, п'єзоелектричністю, піроелектричністю та високою діелектричною проникністю, що забезпечує його широке застосування в різноманітних електронних пристроях.

Дослідження ВаТіО₃ розпочалися у 1940-х роках, коли вперше були виявлені його кристалічні фази. Відкриття різних фаз, включно з параелектричною кубічною та фероелектричними тетрагональною, орторомбічною і ромбічною, стало ключовим етапом у розвитку галузі [14]. Протягом наступних десятиліть увага дослідників зосереджувалася на детальному вивченні фазових переходів матеріалу та факторів, які їх визначають.

З часом легування стало одним із найефективніших методів поліпшення властивостей ВаТіО₃. Введення різних домішок дозволяє керувати фазовими переходами, регулювати діелектричні параметри та покращувати інші ключові характеристики матеріалу [6, 9–11, 15, 16]. Це робить ВаТіО₃ перспективним для застосування у сучасних

електронних, фєроелектричних та оптоелектронних пристроях, забезпечуючи контрольовані зміни фізичних властивостей для інженерного використання.

Таблиця 1 – Характеристика бінарних фаз системи ВаО–ТiО₂ [6, 7]

Формула сполуки	Хімічна формула, (ТiО ₂ , мол. %)	Кристалічна структура	Просторова група	Справжня щільність, кг/м ³	Тип матеріалу	Тип плавлення (розкладу) та температура, °С
2ВаО·ТiО ₂	Ва ₂ ТiО ₄ (33,33)	ромбічна	Pna2 ₁	5130	Діелектрик	конгруентне плавлення 1860
11ВаО·10ТiО ₂	Ва ₁₁ Тi ₁₀ О ₃₁ (47,62)	гексаго- лальна	P6 ₃ /mmc	–	Діелектрик	перитектоїд- ний розклад 1225
ВаО·ТiО ₂	ВаТiО ₃ (50,00)	гексаго- нальна	P6 ₃ /mmc	5800	Діелектрик	конгруентне плавлення 1625
ВаО·2ТiО ₂	ВаТi ₂ О ₅ (66,67)	монок- лінна	C2/m	4940	Діелектрик	перитектоїд- ний розклад 1175
6ВаО·7ТiО ₂	Ва ₆ Тi ₇ О ₄₀ (73,91)	монок- лінна	C2/c	4600	Діелектрик	перитектоїд- ний розклад 1175
4ВаО·13ТiО ₂	Ва ₄ Тi ₁₃ О ₃₀ (76,47)	ромбічна	Cmca	4480	Діелектрик Пьезоелект- рик	перитектоїд- ний розклад 1375
ВаО·4ТiО ₂	ВаТi ₄ О ₉ (80,00)	ромбічна	Pmmn	4470	Діелектрик Фєроелект- рик	перитектич- ний розклад ~1446
2ВаО·9ТiО ₂	Ва ₂ Тi ₉ О ₂₀ (81,82)	триклін- на	P1	4440	Діелектрик	перитектич- ний розклад ~1393
ВаО·5ТiО ₂	ВаТi ₅ О ₁₁ (83,33)	монок- лінна	P2 ₁ /c	4420	Діелектрик	перитектич- ний розклад ~1025 ВаТi ₄ О ₉ + ТiО ₂ ↔ ВаТi ₅ О ₁₁

ВаТiО₃ є винятковим матеріалом, який протягом десятиліть привертає увагу дослідників завдяки своїм унікальним фєроелектричним властивостям, що проявляються у стабільній тетрагональній фазі за кімнатної температури. Матеріал має деформовану перовскітоподібну структуру, в якій атоми барію та титану зміщені від центричних позицій, що призводить до спонтанної електричної поляризації.

Аналіз структури кристала ВаТiО₃ показує, що при температурах вище 120 °С матеріал перебуває в кубічній фазі. У цій фазі іони О²⁻ утворюють правильні октаедри навколо іонів Тi⁴⁺ і присутній центр симетрії. В результаті шість дипольних моментів Тi–О уздовж координатних осей (±x, ±y, ±z) взаємно компенсуються, і матеріал не має спонтанної поляризації.

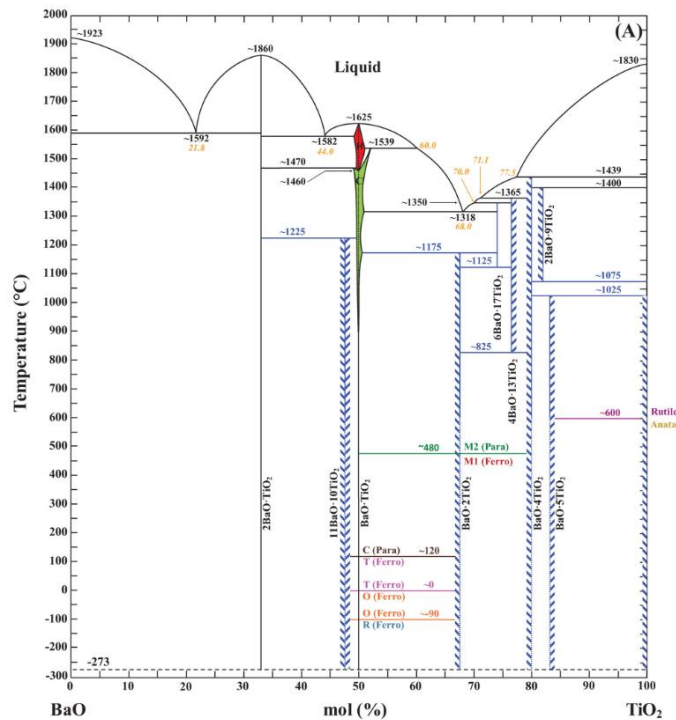


Рисунок 1 – Фазовая діаграма для системи BaO–TiO₂ [6]

При зниженні температури нижче 120 °C BaTiO₃ переходить у тетрагональну фазу, яка не є центричною. Одна з осей, зазвичай позначеною як z-вісь або напрямок [001], стає довшою. У цій фазі відбувається одностороннє зміщення позитивно заряджених іонів Ti⁴⁺ відносно навколишніх O²⁻, що створює постійний дипольний момент. Кооперація цих зміщень та асоційованих дипольних моментів є необхідною умовою для прояву фероелектричності. Перехід у тетрагональну фазу змушує іони Ti займати енергетично вигідні відцентрові позиції, формуючи постійні диполі, які лежать в основі фероелектричної поведінки BaTiO₃.

Додатково, ангармонійні коливання в перовскітових оксидах, таких як титанат свинцю, відіграють важливу роль у фазових переходах, що спостерігаються під впливом терагерцевого випромінювання. Фероелектричні властивості BaTiO₃ мають широкі практичні наслідки, зокрема для елементів енергонезалежної пам'яті, мікроелектроніки та сенсорів [15].

Разом із тим, велика ширина забороненої зони BaTiO₃ обмежує його ефективність поглинання у видимому діапазоні частот, що зменшує придатність матеріалу для деяких застосувань. Для подолання цього обмеження дослідники вивчають методи зменшення ширини забороненої зони при збереженні фероелектричної поляризації, наприклад, шляхом часткової заміни іонів перехідних металів [16].

BaTi₄O₉

BaTi₄O₉ зазвичай отримують традиційним методом твердотільної кераміки шляхом кальцинування при температурі близько 1100 °C, після чого сформовані заготовки спікають приблизно за 1350 °C протягом 2 годин. У деяких випадках у BaTi₄O₉ може утворюватися невелика кількість Ba₂Ti₉O₂₀ як вторинна фаза [5, 6]. Деякі дослідники [17, 18] також повідомляли про синтез BaTi₄O₉ методами вологого хімічного осадження.

BaTi_4O_9 має орторомбічну кристалічну структуру з просторовою групою $R\bar{m}m$ (табл. 1). Цей матеріал є перспективним матеріалом для використання в мікрохвильових діелектричних резонаторах.

Вплив легування на діелектричні властивості BaTi_4O_9 досліджувався багатьма авторами [5, 6, 19]. Встановлено, що введення деяких домішок може суттєво покращувати добротність матеріалу, тоді як відносна діелектрична проникність і температурний коефіцієнт резонансної частоти змінюються незначно. Зокрема, невеликі добавки BaWO_4 , WO_3 , MnO_2 , $\text{ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ та $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ значно підвищують добротність. Додавання WO_3 у BaTiO_3 практично не призводить до його розчинення (менше 0,1 %), а присутність цієї сполуки може збільшувати тангенс діелектричних втрат [20]. Водночас кераміка складу $\text{BaO-4TiO}_2\text{-0,1WO}_3$ продемонструвала хороші мікрохвильові характеристики [21].

Високотемпературне спікання може спричиняти відновлення іонів Ti^{4+} до Ti^{3+} , що негативно впливає на добротність кераміки. Під час спікання в атмосфері з низьким вмістом кисню відбувається втрата кисню, утворення вакансій та електронів, що призводить до відновлення Ti^{4+} до Ti^{3+} . Наявність Ti^{3+} у системі BaO-TiO_2 вважається однією з причин зниження добротності. Випалювання чистої кераміки BaTi_4O_9 у кисневій атмосфері дозволяє зменшити втрати приблизно на порядок. Крім того, легування марганцем і термічна обробка в атмосфері кисню сприяють окисненню Ti^{3+} до Ti^{4+} .

$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$

Сполука $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ привертає значну увагу дослідників завдяки своїй високій діелектричній проникності та низьким діелектричним втратам, що робить її широко застосовною в мікрохвильових комунікаціях [22, 23]. Було запропоновано численні методи синтезу $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, що дозволяють отримувати матеріал з різними властивостями. Останні досягнення в нанофабрикаційних технологіях ще більше розширили сфери його застосування: методи гідротермального синтезу, ко-преципітації та золь-гелю забезпечують точний контроль над кристалічністю та морфологією наноструктур $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ [24, 25].

Ba_2TiO_4

Зі зростанням вимог до матеріалів особлива увага приділяється їх вдосконаленню та адаптації для широкого спектра застосувань, як у повсякденному житті, так і в механічних та електронних системах. Керамічні матеріали викликають особливий інтерес завдяки своєму потенціалу для поліпшення механічних і електронних властивостей. Боратний ортотитанат Ba_2TiO_4 є перспективним матеріалом для різних застосувань і займає важливе місце у дослідженні композитних систем [26]. Ba_2TiO_4 має перовськітоподібну структуру, яка може існувати у двох модифікаціях, з параметрами решітки, схожими на $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Ця унікальна структура забезпечує матеріалу важливі механічні та електронні властивості, що робить його привабливим для практичного використання.

$\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$

Фаза $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ була виявлена у барієво-надлишкових композиціях системи BaO-TiO_2 . Встановлено, що ця сполука є термодинамічно стабільною та має приблизний склад $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$. За підвищених температур (понад приблизно 1180 °C) вона знає перитектоїдного розкладу. Ця фаза була включена до фазової діаграми системи BaO-TiO_2 та підтверджена як експериментальними, так і термодинамічними розрахунками [6, 7].

$\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ залишається стабільною від кімнатної температури до приблизно $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. За вищих температур відбувається перитектоїдне перетворення з утворенням фаз BaTi_2O_5 та BaTiO_3 . Зокрема, $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ може утворювати тверді розчини з фазами BaTiO_3 та Ba_2TiO_4 , що підтверджується одночасною присутністю цих фаз після досягнення рівноважного стану у стехіометричному складі $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$.

BaTi_2O_5

Фаза BaTi_2O_5 відома вже тривалий час, проте останніми роками вона привертає значну увагу завдяки виявленим сегнетоелектричним властивостям у монокристалах. Для цього матеріалу характерна температура Кюрі близько $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, а діелектрична проникність у напрямку кристалографічної b -осі може досягати значень $20\ 000\text{--}30\ 000$. Незважаючи на значну кількість досліджень системи $\text{BaO}\text{--}\text{TiO}_2$, питання термодинамічної стабільності фази BaTi_2O_5 залишається дискусійним, оскільки різні фазові діаграми цієї системи не дають однозначної відповіді щодо її стабільності в певному температурному інтервалі [27].

Загалом вважається, що BaTi_2O_5 не є стабільною фазою при температурах ліквіду. Натомість вона утворюється як перший продукт кристалізації під час охолодження розплавів, склад яких близький до евтектичного. Однак можливість вирощування великих монокристалів із розплаву свідчить про те, що ця фаза може існувати за умов, близьких до рівноважних при високих температурах.

Формування BaTi_2O_5 також можливе за низькотемпературних умов за допомогою різних хімічних методів синтезу, зокрема із застосуванням алкоксидних прекурсорів, пероксидних сполук, методів золь-гель, іонного обміну та кристалізації скла при температурах нижче приблизно $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проте при подальшому нагріванні ця фаза розкладається. Термодинамічний статус такої низькотемпературної фази залишається невизначеним: вона може бути стабільною лише в обмеженому температурному інтервалі або ж утворюватися як метастабільна фаза, яка після формування зберігає кінетичну стабільність до приблизно $1100\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Невеликий надлишок TiO_2 у порошках BaTiO_3 сприяє покращенню ущільнення під час спікання. Через низьку розчинність TiO_2 у BaTiO_3 (менше $0,1$ моль %) надлишок титану сегрегує на межах зерен і в потрійних точках, утворюючи вторинну фазу $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Під час охолодження після спікання ця фаза кристалізується з евтектичного розплаву системи $\text{BaTiO}_3\text{--}\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

Встановлено тополітичну відповідність між тетрагональною фазою BaTiO_3 і моноклінною фазою $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, унаслідок чого $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ може виступати центром зародження двійників $\{111\}$ [28, 29]. Формування таких двійників, у свою чергу, сприяє аномальному росту зерен у BaTiO_3 .

Незважаючи на значну кількість досліджень мікроструктури, вплив фази $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ на електричні та механічні властивості BaTiO_3 вивчений недостатньо. Показано, що наявність цієї фази майже не впливає на механізм формування потенціального бар'єра на межах зерен, відповідального за РТС-ефект, хоча вона характеризується значно вищою розчинністю вакансій кисню порівняно з BaTiO_3 .

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ (тетрабарій тридекатитанат) має ортогональну кристалічну решітку з параметрами $a = 1,4059\text{ нм}$, $b = 1,7065\text{ нм}$ і $c = 0,9868\text{ нм}$. Як представник системи $\text{BaO}\text{--}$

TiO₂, Ba₄Ti₁₃O₃₀ демонструє високий діелектричний коефіцієнт та добротність (Q), що робить його перспективним для застосування в мікрохвильових пристроях та як добавку для покращення властивостей інших матеріалів [30, 31].

Враховуючи актуальну тенденцію до мініатюризації та інтеграції електронних пристроїв, нанокристали Ba₄Ti₁₃O₃₀ є перспективними для наноелектроніки завдяки своїм унікальним фізичним властивостям.

Ba₂Ti₉O₂₀

Фазу Ba₂Ti₉O₂₀ вперше синтезували шляхом твердофазної реакції BaCO₃ і TiO₂ за 1300–1400 °С. Однофазний Ba₂Ti₉O₂₀ демонструє хороші мікрохвильові діелектричні властивості ($\epsilon_r \approx 39,8$, $Q \approx 5000$ при 8 ГГц, $\tau_f \approx 2$ ppm/°C) і може бути отриманий шляхом часткової заміни TiO₂ на SnO₂ або ZrO₂. Проте при традиційному високотемпературному спіканні (~ 1400 °С) відбувається зниження діелектричних властивостей через відновлення Ti⁴⁺ до Ti³⁺, що спричиняє композиційні та структурні коливання [32, 33].

Щільну однофазну кераміку Ba₂Ti₉O₂₀ можна ефективно отримати за 1200 °С за допомогою цитратного та золь-гелевого методів, проте ці хімічні технології є трудомісткими та дорогими.

Висновки

Мікрохвильові діелектричні матеріали є важливою складовою сучасних телекомунікаційних технологій, забезпечуючи ефективну роботу бездротових систем зв'язку, супутникових платформ та пристроїв Інтернету речей. Постійний розвиток мобільних мереж, зокрема впровадження технологій 5G, зумовлює зростаючі вимоги до діелектричних матеріалів, зокрема щодо низьких втрат, високої добротності, стабільності параметрів та можливості мініатюризації електронних компонентів.

У цьому контексті значний інтерес становлять керамічні матеріали на основі системи BaO–TiO₂, які характеризуються високими діелектричними властивостями та широкими можливостями керування їхньою мікроструктурою і фазовим складом. Аналіз літературних даних показує, що проміжні фази, такі як BaTiO₃, Ba₂Ti₉O₂₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀ та інші, мають перспективні характеристики для застосування у мікрохвильових пристроях і електронній кераміці. Контроль фазового складу, використання методів легування та введення скляних або інших добавок дозволяють регулювати процеси росту зерен, підвищувати щільність матеріалу та покращувати його електричні характеристики.

Таким чином, подальші дослідження мікрохвильових діелектричних матеріалів, зокрема керамік на основі системи BaO–TiO₂, є перспективним напрямом розвитку матеріалознавства та електроніки. Оптимізація складу, мікроструктури та технологічних параметрів синтезу може сприяти створенню нових матеріалів з покращеними діелектричними властивостями, що відповідатимуть вимогам сучасних і майбутніх телекомунікаційних систем.

Література

1. Kui J. Microwave dielectric ceramic materials and their industry development overview and future prospects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2026. Vol. 1885. 032034.
2. Yang H., Zhang S., Yang H., Wen Q., Yang Q., Gui L., Zhao Q., Li E. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10, No. 5. P. 885–932.

3. Chen X., Li H., Zhang P., Xiang R., Li G. Phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ ceramics. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, No. 3. P. 4083–4089.
4. Al-Saegh A. M., Mohammed A. T., Elwi T. A. Evolution and advancements in fifth generation (5G) systems: A comprehensive overview. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 3232. 020049.
5. Sebastian M., Uvic R., Jantunen H. Microwave materials and applications. Wiley. 2017. 996 p.
6. Zaman T., Jiang Y., Mofarah S. S., Bhattacharyya S. K., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Phase equilibria in the system BaO-TiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 108, No. 1. e20143.
7. Zaman T., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Review of phase equilibria of the system BaO-TiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. Vol. 108, No. 6. e20408.
8. Belous A., Vyunov O., Kovalenko L., Khitrovskiy V., Godziszewski K., Yashchyshyn Y. Development of high-performance single- and multiphase dielectrics for advanced microwave applications. *Science and Innovation*. 2025. Vol. 21, No. 4. P. 21–36.
9. Logvinkov S., Borysenko O., Kryvobok R., Klochko N., Shabanova H., Korohodska A., Shumeiko V., Voloshchuk V. Thermodynamics of phase equilibria and reaction sintering of microwave ceramic dielectrics in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-MgO}$ system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17, No. 6. 06031.
10. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Analysis of the subsolidus structure of the $\text{BaO-TiO}_2\text{-MgO}$ system. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2025. No. 125. P. 78–83.
11. Klochko N., Borysenko O., Kryvobok R., Petrushenko S., Logvinkov S., Pantielieieva I., Bogatyrenko S., Dukarov S., Sukhov R. Using short-time sintering to initiate the crystal structure of microwave ceramics in the BaO-TiO_2 , MgO-TiO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ systems. *Physica Scripta*. 2026. Vol. 101, No. 8. 085908.
12. Borah M. Doping in barium titanate (BaTiO_3): A historical perspective and future directions. *Journal of Advanced Chemical Sciences*. 2025. Vol. 11. P. 838–841.
13. Bengisu M. Borate glasses for scientific and industrial applications: A review. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, No. 5. P. 2199–2242.
14. Cong Z., Zhou J. Vibrational anharmonicity assisted phase transitions in perovskite oxides under terahertz irradiation. *Physical Review Applied*. 2023. Vol. 20, No. 2. 024020.
15. Lee S., Randall C. A., Liu Z. K. Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No. 8. P. 2589–2594.
16. Liu X., Li Z., Wang J., Zhang R., Ali W., Wang S., Lu X., Li C. Phase equilibria and thermodynamic evaluation of $\text{BaO-TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, No. 16. P. 5430–5441.
17. Weng M. H., Liang T. J., Huang C. L. Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of BaTi_4O_9 ceramics prepared by the polymeric precursor method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 1693–1698.
18. Lu S. G., Kwok K. W., Chen H. L. Structural and electrical properties of BaTi_4O_9 microwave ceramics incorporated with glass phase. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 99. P. 491–494.
19. Liou Y. C., Tseng K. H., Chung T. C. Effect of dopants on synthesis of BaTi_4O_9 and $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramics prepared by reaction-sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No. 8–9. P. 3027–3032.

20. Sun H., Wang X., Yao X. Effect of WO_3 doping on dielectric and ferroelectric properties of $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – 0.06BaTiO_3 ceramics. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. S373–S377.

21. Sajjad L., Sajjad S., Tian B., Chen F., Zhang J. One step activation of WO_x/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 91, No. 1–2. P. 397–405.

22. Álvarez D., Carmen M., Reinoso J., Canu G., Buscaglia M., Buscaglia V., Fernández J. Revealing the role of intermediates during the synthesis of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$. *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58. P. 8120–8129.

23. Chen Y., Li E., Duan S., Zhang S. Low temperature sintering kinetics and microwave dielectric properties of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ ceramic. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 10606–10613.

24. Wang H., Gao T., Li X., Huang Y., Wang J., Huang Z., Guo D. Microstructure and photocatalytic performance of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ nanocrystals synthesized via sol–gel method mediated by organic solvents. *Gels*. 2025. Vol. 11. 706.

25. Yang G., Zhao X., Che J., Huang K., Peng S., Wang J., Guo D. Photocatalytic performance of $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ nanocrystals synthesized by sol–gel method for methylene blue degradation. *Functional Materials Letters*. 2025. Vol. 18. 2550013.

26. Dahham N. A., Fares A. H., Najem K. A. Modeling and simulation of mechanical and physical properties of barium orthotitanate (Ba_2TiO_4) composite by Materials Studio. *Tikrit Journal of Pure Science*. 2023. Vol. 22, No. 11. P. 61–65.

27. Zhu N., West A. R. Formation and stability of ferroelectric BaTi_2O_5 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 295–300.

28. Shiga K., Wollstadt S., Katsui H., Goto T. Effect of Nb^{5+} ion substitution on the dielectric property of BaTi_2O_5 – $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ eutectic prepared by a floating zone method. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 16. P. 191–195.

29. Xu X., Hilmas G. E. Effects of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 2496–2501.

30. Zhao Z., Wang J., Gao Z., Jin D. Bulk dense $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ ceramics prepared by mixed-phase two-step sintering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35. 713.

31. Li S., Li X., Zou K. $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ nanocrystals prepared by hydrothermal method. *BMC Health Services Research*. 2020. Vol. 2. P. 3–6.

32. Chu L. W., Hsiue G. H., Chiang Y. J., Liu K. S., Lin I. N. Ultra-fine $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ microwave dielectric materials synthesized by chemical process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 1781–1785.

33. Weng M. H., Huang C. L. Single phase $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ microwave dielectric ceramics prepared by low temperature liquid phase sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 3528.

Bibliography (transliterated)

1. Kui J. Microwave dielectric ceramic materials and their industry development overview and future prospects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2026. Vol. 1885. 032034.

2. Yang H., Zhang S., Yang H., Wen Q., Yang Q., Gui L., Zhao Q., Li E. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10, No. 5. P. 885–932.

3. Chen X., Li H., Zhang P., Xiang R., Li G. Phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ ceramics. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, No. 3. P. 4083–4089.

4. Al-Saegh A. M., Mohammed A. T., Elwi T. A. Evolution and advancements in fifth generation (5G) systems: A comprehensive overview. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 3232. 020049.
5. Sebastian M., Uvic R., Jantunen H. *Microwave materials and applications*. Wiley. 2017. 996 p.
6. Zaman T., Jiang Y., Mofarah S. S., Bhattacharyya S. K., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Phase equilibria in the system BaO–TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 108, No. 1. e20143.
7. Zaman T., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Review of phase equilibria of the system BaO–TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. Vol. 108, No. 6. e20408.
8. Belous A., Vyunov O., Kovalenko L., Khitrovskiy V., Godziszewski K., Yashchyshyn Y. Development of high-performance single- and multiphase dielectrics for advanced microwave applications. *Science and Innovation*. 2025. Vol. 21, No. 4. P. 21–36.
9. Logvinkov S., Borysenko O., Kryvobok R., Klochko N., Shabanova H., Korohodska A., Shumeiko V., Voloshchuk V. Thermodynamics of phase equilibria and reaction sintering of microwave ceramic dielectrics in the BaO–TiO₂–MgO system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17, No. 6. 06031.
10. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Analysis of the subsolidus structure of the BaO–TiO₂–MgO system. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2025. No. 125. P. 78–83.
11. Klochko N., Borysenko O., Kryvobok R., Petrusenko S., Logvinkov S., Pantielieieva I., Bogatyrenko S., Dukarov S., Sukhov R. Using short-time sintering to initiate the crystal structure of microwave ceramics in the BaO–TiO₂, MgO–TiO₂ and ZrO₂–TiO₂ systems. *Physica Scripta*. 2026. Vol. 101, No. 8. 085908.
12. Borah M. Doping in barium titanate (BaTiO₃): A historical perspective and future directions. *Journal of Advanced Chemical Sciences*. 2025. Vol. 11. P. 838–841.
13. Bengisu M. Borate glasses for scientific and industrial applications: A review. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, No. 5. P. 2199–2242.
14. Cong Z., Zhou J. Vibrational anharmonicity assisted phase transitions in perovskite oxides under terahertz irradiation. *Physical Review Applied*. 2023. Vol. 20, No. 2. 024020.
15. Lee S., Randall C. A., Liu Z. K. Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No. 8. P. 2589–2594.
16. Liu X., Li Z., Wang J., Zhang R., Ali W., Wang S., Lu X., Li C. Phase equilibria and thermodynamic evaluation of BaO–TiO₂–YO_{1.5} system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, No. 16. P. 5430–5441.
17. Weng M. H., Liang T. J., Huang C. L. Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of BaTi₄O₉ ceramics prepared by the polymeric precursor method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 1693–1698.
18. Lu S. G., Kwok K. W., Chen H. L. Structural and electrical properties of BaTi₄O₉ microwave ceramics incorporated with glass phase. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 99. P. 491–494.
19. Liou Y. C., Tseng K. H., Chung T. C. Effect of dopants on synthesis of BaTi₄O₉ and Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics prepared by reaction-sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No. 8–9. P. 3027–3032.
20. Sun H., Wang X., Yao X. Effect of WO₃ doping on dielectric and ferroelectric properties of 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–0.06BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. S373–S377.

21. Sajjad L., Sajjad S., Tian B., Chen F., Zhang J. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 91, No. 1–2. P. 397–405.
22. Álvarez D., Carmen M., Reinoso J., Canu G., Buscaglia M., Buscaglia V., Fernández J. Revealing the role of intermediates during the synthesis of BaTi₅O₁₁. *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58. P. 8120–8129.
23. Chen Y., Li E., Duan S., Zhang S. Low temperature sintering kinetics and microwave dielectric properties of BaTi₅O₁₁ ceramic. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 10606–10613.
24. Wang H., Gao T., Li X., Huang Y., Wang J., Huang Z., Guo D. Microstructure and photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized via sol–gel method mediated by organic solvents. *Gels*. 2025. Vol. 11. 706.
25. Yang G., Zhao X., Che J., Huang K., Peng S., Wang J., Guo D. Photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized by sol–gel method for methylene blue degradation. *Functional Materials Letters*. 2025. Vol. 18. 2550013.
26. Dahham N. A., Fares A. H., Najem K. A. Modeling and simulation of mechanical and physical properties of barium orthotitanate (Ba₂TiO₄) composite by Materials Studio. *Tikrit Journal of Pure Science*. 2023. Vol. 22, No. 11. P. 61–65.
27. Zhu N., West A. R. Formation and stability of ferroelectric BaTi₂O₅. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 295–300.
28. Shiga K., Wollstadt S., Katsui H., Goto T. Effect of Nb⁵⁺ ion substitution on the dielectric property of BaTi₂O₅–Ba₆Ti₁₇O₄₀ eutectic prepared by a floating zone method. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 16. P. 191–195.
29. Xu X., Hilmas G. E. Effects of Ba₆Ti₁₇O₄₀ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 2496–2501.
30. Zhao Z., Wang J., Gao Z., Jin D. Bulk dense Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramics prepared by mixed-phase two-step sintering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35. 713.
31. Li S., Li X., Zou K. Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocrystals prepared by hydrothermal method. *BMC Health Services Research*. 2020. Vol. 2. P. 3–6.
32. Chu L. W., Hsiue G. H., Chiang Y. J., Liu K. S., Lin I. N. Ultra-fine Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric materials synthesized by chemical process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 1781–1785.
33. Weng M. H., Huang C. L. Single phase Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric ceramics prepared by low temperature liquid phase sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 3528.

УДК 666.651

О. М. Борисенко, д-р техн. наук, професор, К. О. Горбунов, канд. техн. наук, доцент,
Г. М. Шабанова, д-р техн. наук, професор, С. М. Логвінков, д-р техн. наук, професор

СУЧАСНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ БАРІЮ

У роботі розглянуто сучасний стан досліджень діелектричних керамічних матеріалів на основі системи ВаО–ТіО₂, які широко застосовуються в мікрохвильовій електроніці та телекомунікаційних технологіях. Проаналізовано основні функціональні властивості та структурні особливості сполук титанатів барію, що формуються в цій системі. Особливу увагу приділено таким фазам, як ВаТіО₃, ВаТі₄О₉, ВаТі₅О₁₁, Ва₂Ті₉О₂₀, Ва₄Ті₁₃О₃₀, Ва₂ТіО₄, Ва₁₁Ті₁₀О₃₁, ВаТі₂О₅

та $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, які характеризуються високими діелектричними властивостями та перспективністю для використання у мікрохвильових резонаторах, фільтрах, конденсаторах та інших електронних компонентах. Розглянуто особливості їхньої кристалічної структури, температурної стабільності, діелектричної проникності та втрат, а також вплив легування і технологічних умов синтезу на формування мікроструктури та функціональних характеристик матеріалів. Показано, що оптимізація фазового складу, мікроструктури та умов синтезу є важливим чинником покращення електричних властивостей кераміки. Узагальнення сучасних літературних даних свідчить про значний потенціал матеріалів системи BaO-TiO_2 для створення нових високоефективних діелектричних матеріалів, призначених для використання в сучасних і перспективних телекомунікаційних та електронних пристроях.

Ключові слова: діелектричні матеріали, керамічні матеріали, система BaO-TiO_2 , функціональні властивості, діелектрична проникність.

O. M. Borysenko, K. O. Gorbunov, G. M. Shabanova, S. M. Logvinkov

MODERN DIELECTRIC CERAMIC MATERIALS BASED ON BARIUM TITANATES

The paper reviews the current state of research on dielectric ceramic materials based on the BaO-TiO_2 system, which are widely used in microwave electronics and telecommunications technologies. The main functional properties and structural features of barium titanate compounds formed in this system are analyzed. Particular attention is paid to such phases as BaTiO_3 , BaTi_4O_9 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, Ba_2TiO_4 , $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$, BaTi_2O_5 and $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, which are characterized by high dielectric properties and are promising for use in microwave resonators, filters, capacitors and other electronic components. The features of their crystal structure, temperature stability, dielectric constant and losses, as well as the influence of doping and technological synthesis conditions on the formation of the microstructure and functional characteristics of materials are considered. It is shown that optimization of the phase composition, microstructure and synthesis conditions is an important factor in improving the electrical properties of ceramics. A summary of modern literature data indicates a significant potential of materials of the BaO-TiO_2 system for the creation of new highly efficient dielectric materials intended for use in modern and promising telecommunications and electronic devices.

Keywords: dielectric materials, ceramic materials, BaO-TiO_2 system, functional properties, dielectric constant.

Отримано редколегією 25.12.2025

Борисенко Оксана Миколаївна (Oksana Borysenko), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>;

Горбунов Костянтин Олександрович (Kostiantyn Gorbunov), канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0002-0078-6520>;

Шабанова Галина Миколаївна (Galina Shabanova), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>;

Логвінков Сергій Михайлович (Sergey Logvinkov), д-р техн. наук, професор, професор Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>.