УДК 666.65

Е.В. Христич, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, О.Л. Резинкин
(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, измерительной технике широко используются сегнетокерамические материалы, которые обладают большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса, высокими электрооптическими свойствами и др.

Наиболее широко сегнетокерамические материалы применяются для изготовления малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов, импульсных источников электромагнитного излучения [1].

Для получения сегнетокерамики с высокими нелинейными характеристиками представляет интерес трехкомпонентная система BaO – SrO – TiO_2 [2]. Ранее нами были проведены исследования по изучению субсолидусного строения этой системы и установлена принципиальная возможность получения материалов с заданными сегнетокерамическими свойствами [3]. Основой сегнетокерамики почти всех типов является сегнетоэлектрики со структурой кристаллической решетки кислородно-октаэдрического типа, главным образом $BaTiO_3$ с различными добавками, в отдельных случаях антисегнетика $SrTiO_3$, для получения твердых растворов на их основе с регулированным значением температуры Кюри.

До настоящего времени не проведено теоретической оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза подобных материалов заданного состава. Определены лишь некоторые общие требования к атмосфере, в которой проводится синтез (окислительные, восстановительные, нейтральные среды), области параметров устойчивого синтеза, а также требования к гомогенизации смесей и их дисперсности.

С этой точки зрения, представляет интерес исследование влияния вида и количества допирующих добавок на диэлектрические свойства сегнетокерамических материалов на основе композиций системы BaO – SrO – TiO_2.

При производстве сегнетокерамики к исходным сырьевым материалам предъявляются жесткие требования по чистоте и однородности химического состава, обусловленные необходимостью получения конечного продукта строго заданного фазового состава.

Для синтеза материалов системы BaO – SrO – TiO_2 с сегнетоэлектрическими характеристиками в качестве исходных материалов применялись: технический углекислый барий, углекислый стронций марки «ОСЧ», диоксид титана марки «ЧДА» и моноклинный диоксид циркония марки «ХЧ», химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Название сырья	Содержание оксидов, мас. %						
	CaO	BaO	ZrO_2	SrO	TiO_2	R_2O	ППП
Углекислый стронций	0,40	–	–	69,50	–	–	30,10
Диоксид циркония	–	–	99,50	–	–	–	0,50
Углекислый барий	–	59,92	–	–	–	0,40	39,68
Диоксид титана	–	–	–	–	99,50	-	0,50

Для синтеза образцов заданного фазового состава проводилось последовательное измельчение, смешивание и обжиг сырьевых смесей. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов производилось в лабораторной шаровой мельнице в виде шлама (влажность шлама – 40 - 50 мас. %), тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 004) [4]. Сушка смеси осуществлялась при температуре 100 – 110 °С до влажности не более 1,5 %. Прессование брикетов (диаметром 36 мм и высотой 30 – 50 мм) осуществляли на гидравлическом прессе типа П-125 при удельном давлении прессования 50 МПа. Обжиг брикетов производился в лабораторной силитовой печи при температуре 1350 °С, со скоростью подъема температуры 6 °С/мин. и изотермической выдержкой при максимальной температуре – 2 часа. Обожженные брикеты измельчали до порошка, характеризующегося дисперсностью – остаток менее 0,5 % на сите № 004. Последующий обжиг изделий (диски – диаметром 36 мм, высотой 3 – 5 мм, отпрессованные на гидравлическом прессе типа П-125, при давлении прессования 50 МПа) проводили в нейтральной среде при скорости подъема температуры 6 °С/мин в силитовой печи. Температура обжига составила 1360 - 1370 °С, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа.

Выбор базовых вариантов исходных ингредиентов синтеза сегнетокерамических материалов на основе системы BaO-SrO-TiO_2 проводился с учетом бездефицитности сырьевых материалов, минимизацией нежелательных примесей и рациональности технологических мероприятий по расчету и подготовке шихт.

Кроме исходных сырьевых материалов в качестве допирующих добавок применяли: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Bi_2O_3, Ni_2O_5, SnO_2, $MnCO_3$, ZrO_2. Составы и условия синтеза материала образцов приведены в табл.2.

Таблица 2.

Составы и условия синтеза образцов.

№	Состав материала	Температура Обжига, °С/время, час	Давление прессования, МПа	Вид помола	Средняя скорость нагрева, °С/мин.
1	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$,TiO_2, Bi_2O_3, Ni_2O_5, $MnCO_3$	1200/3	50	Сухой	8
2	$BaTiO_3$	1350/3	70	Сухой	8
3	$Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$	1370/2	100	Сухой	6
4	$Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$	1370/2	100	Сухой	6
5,6	$Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ + 0,3 % р-ра $Al(NO_3)_3$	1350,1370/2	100	мокрый	6
7	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$	1350/2	100	мокрый	8
8-10	$Ba_{0,88}Sr_{0,}$12TiO3 + 1,2 и 3 % добавки $Ba_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$	1350/2	100	мокрый	6
11-13	$Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ + 1,2 и 3 % добавки $Ba_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$	1350/2	100	Мокрый	6
14	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$	1350/2	100		6
15, 16	$Ba_{0,88}Sr_{0,}$12TiO3 + 1 и 2 % добавки(95 % твердый р-р BaO-ZrO-TiO_2 с 5 % твердого р-ра SrO-ZrO-PbO_2-TiO_2)	1300/2	100	мокрый	6
17	$Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	1300/2	100	мокрый	6

В качестве перспективных добавок были выбраны барий-стронциевый станнат и барий-стронциевый цирконат ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ и $Ba_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$), которые после синтеза (состав

№ 7 и № 14), мокрого помола и сушки, применяли в качестве добавки к составу № 4 (табл. 2). Примененный подход обеспечивает необходимое варьирование свойств сегнетокерамических материалов на основе барий-стронциевого титаната, при содержании добавок в пределах 1 – 3 масс. % .

В составах № 15, 16 использовали добавку сегнетокерамического материала в тонкодисперсном состоянии (фракция < 45 мкм), состоящая из смеси твердых растворов: $BaO – ZrO_2 – TiO_2$ и $SrO – ZrO_2 – PbO_2 – TiO_2$.

При обжиге образцов из сырьевых смесей наблюдается существенная линейная усадка, в частности для состава № 1 - 20,0 %, для состава № 2 - 16,7 %, что обусловлено процессами разложения исходных карбонатов и спеканием образцов.

Варианты составов № 5, 6, 15, 16 требуют технологической доработки и оптимизации.

Для дальнейших исследований выбраны два (№ 4, 17) варианта синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в табл. 3.

Таблица 3

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Материал образцов	Фазовый состав	Химический состав, мас. %			
		BaO	SrO	TiO_2	ZrO_2
4	$Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$	59,38	5,47	35,15	–
17	$Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}$	51,58	11,62	34,04	2,76

Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа на дифрактометре ДРОН-3м (Co_{k_α} – излучение, Fe – фильтр).

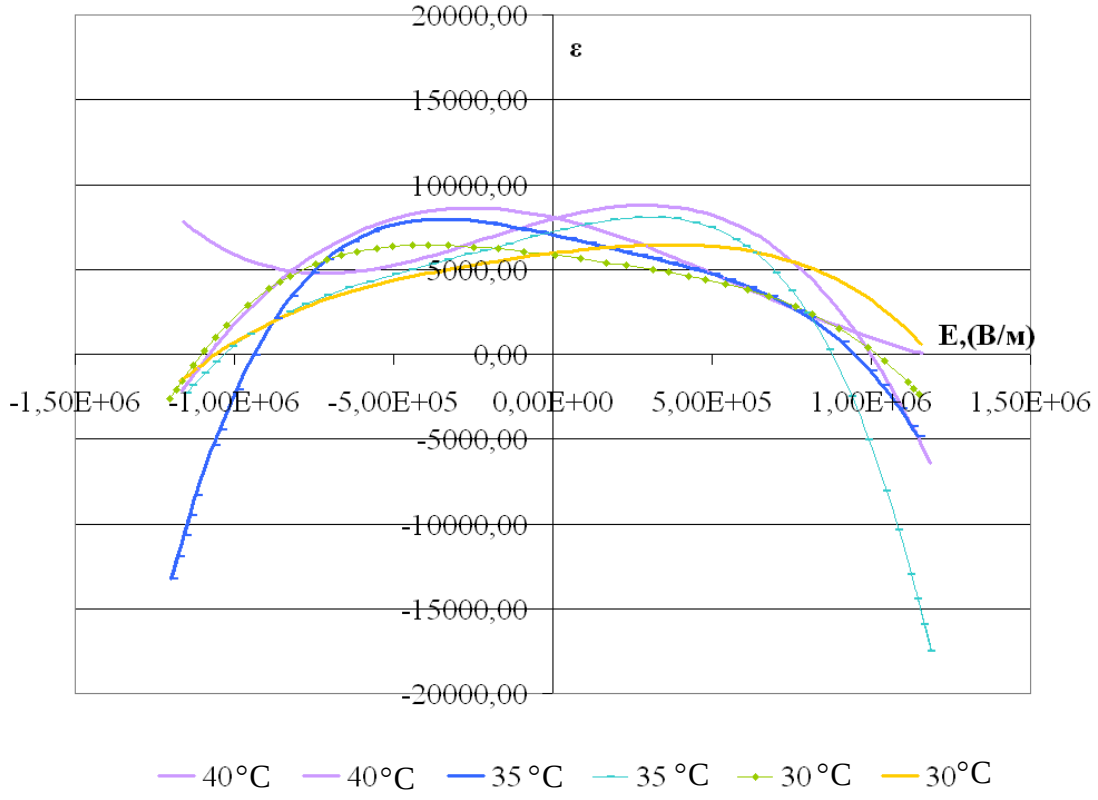
На дифрактограмме четко фиксируются дифракционные максимумы, характерные для соединения (№4) $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ ($d \cdot 10^{10}$ = 3,990; 2,822; 2,303; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409). Отмеченный состав твердого раствора установлен на основе анализа межплоскостных расстояний.

По представленным межплоскостным расстояниям синтезированный материал соответствует полному усвоению исходных компонентов состава № 4 ($Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$). Проведенные рентгенографические исследования материала подтвердили наличие в нем заданных фаз[4].

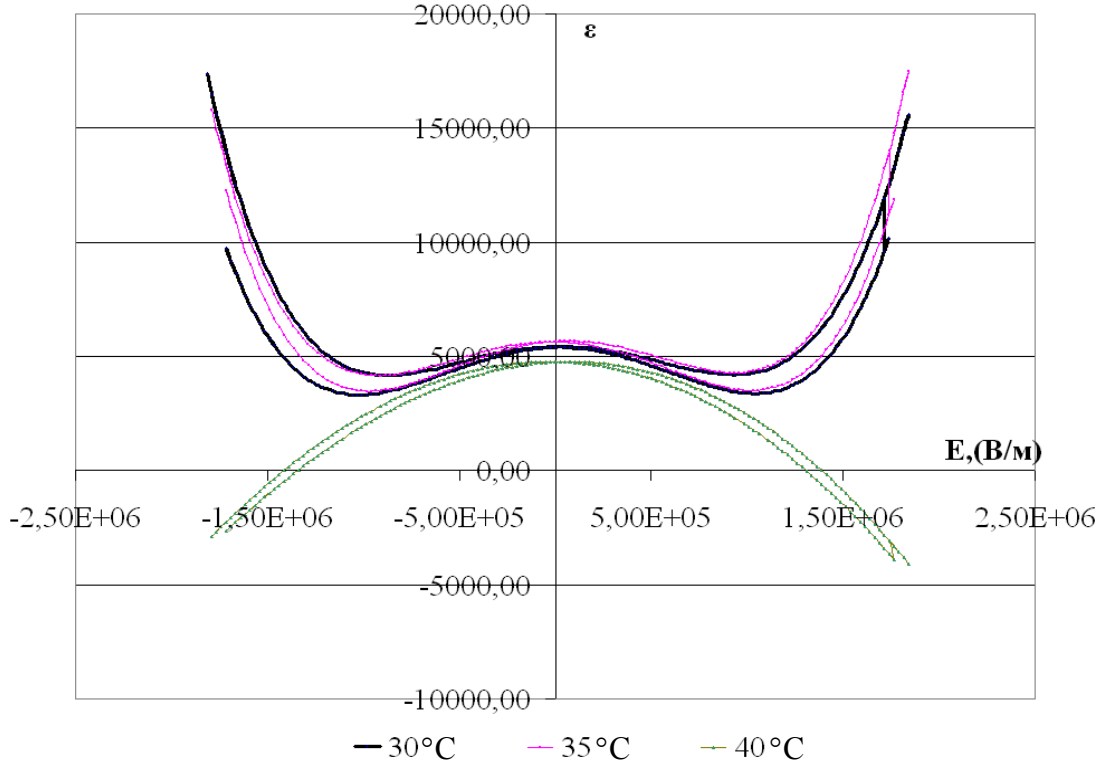
Введение малых добавок ZrO_2 (до 2 масс. %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени свойств [5, 6]. Так составы, на основе $BaTiO_3$ и

твердых растворов системы BaO – SrO – TiO_2 обнаруживают более высокие нелинейные свойства рис. 1 и 2.

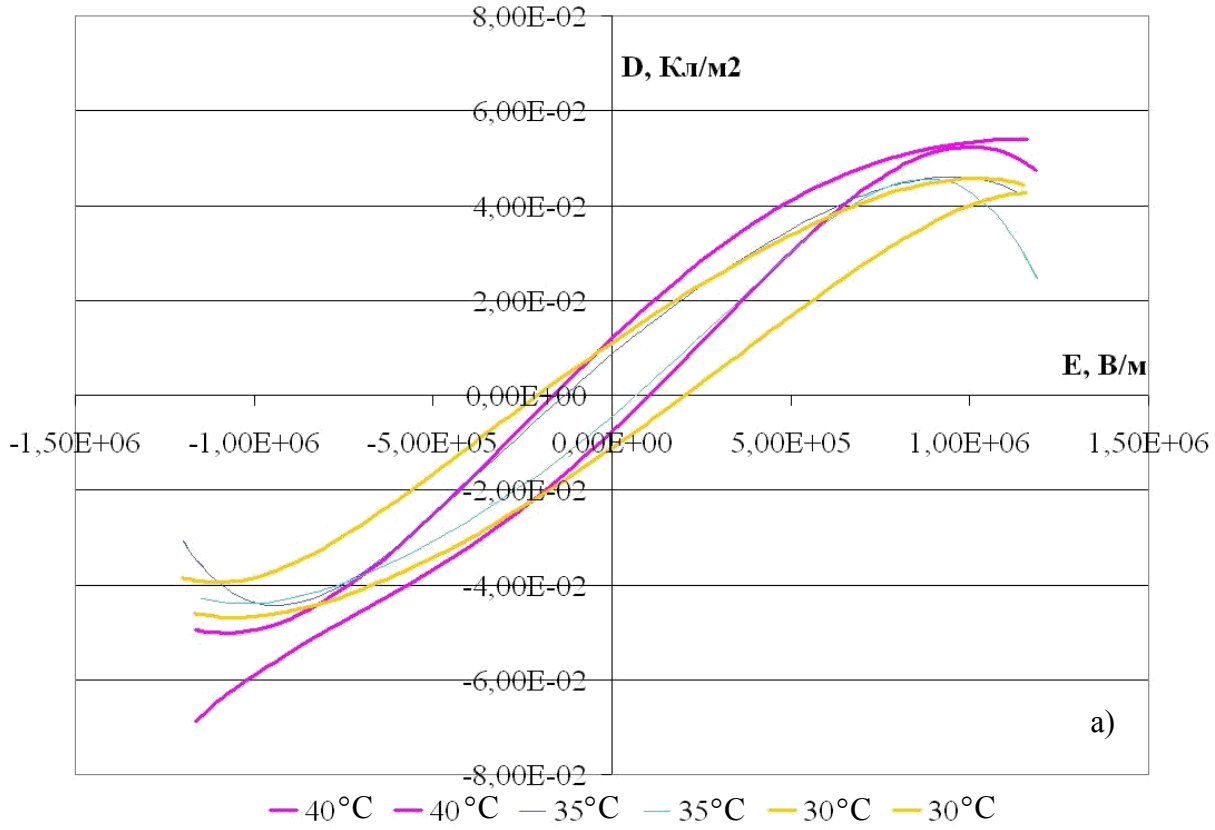
На рентгенограммах обоих образцов четко фиксируются дифракционные максимумы основных фаз, а для образцов № 17, кроме твердого раствора $(Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ – ($d \cdot 10^{10}$ = 3,982; 2,822; 2,303; 2,002; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409) наблюдается и незначительный

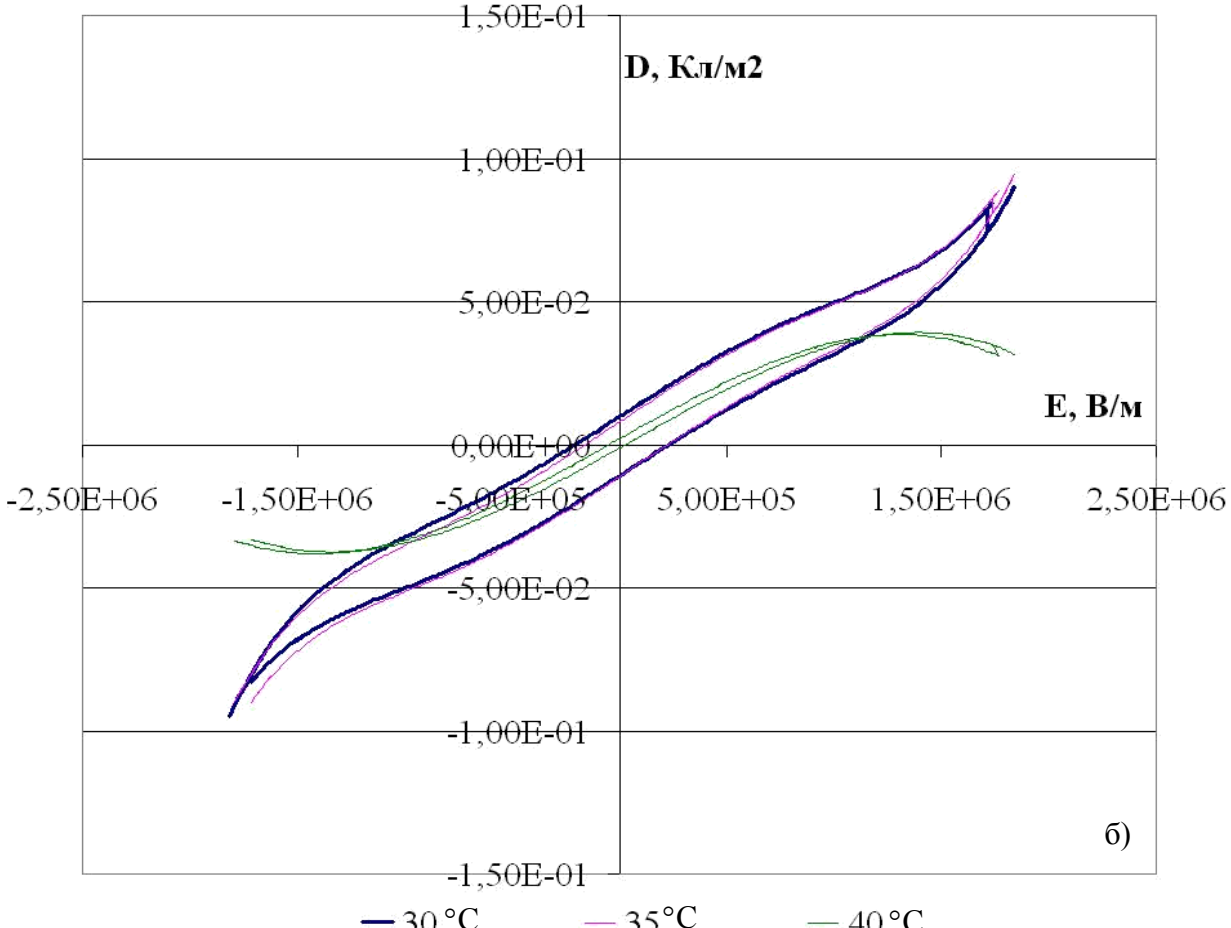


а) образец 4



б) образец 17.


8,00E-02
D, Кл/м2
6,00E-02
4,00E-02
2,00E-02
E, В/м
0,00E+00
-1,50E+06
-1,00E+06
-5,00E+05
0,00E+00
5,00E+05
1,00E+06
1,50E+06
-2,00E-02
-4,00E-02
-6,00E-02
а)
-8,00E-02
40°C
40°C
35°C
35°C
30°C
30°C


1,50E-01
D, Кл/м2
1,00E-01
5,00E-02
E, В/м
0,00E+00
-2,50E+06
-1,50E+06
-5,00E+05
5,00E+05
1,50E+06
2,50E+06
-5,00E-02
-1,00E-01
б)
-1,50E-01
30°C
35°C
40°C

дифракционный максимум характерный для ZrO_2 – ($d \cdot 10^{10}$ = 2,985), расчетное количество свободного ZrO_2 около 1,5 – 2 %, что свидетельствует о малой растворимости ZrO_2 в твердом растворе $(Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ при выбранных технологических параметрах синтеза [4].

В результате проведенных исследований (рис. 1 и 2), были разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO_2, обладающие большой диэлектрической проницаемостью, высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

Температура Кюри образцов материала № 4 отвечает 43 °С, при 45 °С диэлектрическая проницаемость имеет значение 7500, при 70 °С – сохраняет достаточно высокое значение 4000. Пробивное напряжение образцов 12 кВ/см, емкость при 120 °С – 630 пФ, диэлектрическая проницаемость в таких образцах при 4,5 кВ имеет значение от 4000 до 8500 при 70 – 55 °С, что отвечает техническим требованиям на материал и позволяет выбрать составы 4 и 17 в качестве базовых для проведения более подробных электрофизических исследований.

Все образцы были переданы для исследований сегнетокерамических свойств в институт НИПТИ «Молния» по договору о творческом сотрудничестве.

Список литературы:

1. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / [Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.]. – Л.: «Наука», 1971. – 476 с.

2. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / Бережной А.С. – К.: Наукова думка, 1970. – 541с.

3. Субсолидусное строение системы BaO – SrO – TiO_2 / [Христич Е.В., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Васютин Ф.А.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 2. – С. 126 - 128.

4. Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы SrO – BaO – TiO_2 / [Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М. и др.] // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 41. – С. 169 - 174.

5. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO_2 / [Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М. и др.] // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 33. – С. 76 – 82.

6. Казарновский Д.М. Сегнетокерамические конденсаторы / Казарновский Д.М. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 224 с.