

УДК 666.65

Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO – SrO – TiO₂ / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Христич (НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина).

В статье приведены результаты исследования сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO₂. Определены параметры устойчивого синтеза подобных материалов заданного состава. Проведены термодинамические, кинетические, петрографические исследования, уточнено субсолидусное строение системы. Разработаны составы материалов системы BaO – SrO – TiO₂ с сегнетоэлектрическими свойствами: большой диэлектрической проницаемостью, высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

Ключевые слова: сегнетокерамика, петля диэлектрического гистерезиса, диэлектрическая проницаемость, допирующая добавка, устойчивый синтез, заданный фазовый состав.

Segnetoceramik materials with nonlinear physical properties in the system BaO - SrO - TiO₂ / G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov, E.V. Khristich (NTU «KhPI», Kharkov, Ukraine)

The results of the study of segnetoceramik materials on the base of BaO - SrO - TiO₂ system are presented. The parameters of the stable synthesis of similar materials composition are given. The thermodynamic study, kinetic research and petrographic investigation, subsolidus structure of the system are refined. Compositions of the materials developed BaO - SrO - TiO₂ with the ferroelectric properties: high dielectric constant, high value of breakdown voltage and the significant non-linearity of current-voltage characteristics.

Keywords: segnetoceramic, loop of dielectric hysteresis, dielectric permeability, stimulation addition, steady synthesis, set phase composition

Сегнетоэлектрики – это вещества, обладающие большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса и поэтому широко используются во многих областях современной технике, в том числе и в импульсной высоковольтной технике.

Большой вклад в развитие нелинейных сегнетокерамических емкостных элементов (варикондов) внесли работы Т.Н. Вербицкой, проведенные в 50-60-х годах [1]. Накопленный в процессе этой работы опыт послужил основой для продвижения этих материалов в диапазон высоких частот. Данные материалы применяются для изготовления

малогабаритных конденсаторов, пьезоэлементов, нелинейных емкостных элементов, модуляторов лазерного излучения, параметрических генераторов и для создание нелинейных твердотельных волновых систем. Такие нелинейные волновые системы в которых, в качестве рабочего тела - обострителя использовались сегнетоэлектрические материалы, могут применяться, в частности, как основные элементы формирующих, преобразующих и генерирующих устройств. Преимуществом использования сегнетоэлектриков, в сравнении с ферритами и полупроводниками, является возможность создания передающих линий с более низким волновым и, соответственно, выходным сопротивлением. Следствием этого является возможность получения значительно больших токов в нагрузке.

Поэтому для синтеза данных сегнетоэлектрических материалов с заданными электрофизическими свойствами необходимо располагать методикой исследования их свойств, при разных значениях приложенного напряжения в широком диапазоне частот. К сожалению, поведение сегнетоэлектриков в сильных электрических полях изучено недостаточно. В данной работе была установлена практическая пригодность решения поставленных задач разработанных сегнетокерамических материалов на основе твердых растворов титанатов бария и стронция с различными модифицирующими добавками [2, 3].

Не смотря на то, что в понимание процессов, происходящих в сегнетокерамике, внесена определенная ясность, все же целый ряд вопросов, которые имеют научный и практический интерес, остается открытыми. В частности, не достаточно полно проанализированы возможности управления физическими процессами получения керамических объектов, при механической и температурной обработке. Были продолжены исследования и разработка материалов и элементов электронной техники на базе сегнетоэлектрической керамики, предназначенных для радиочастотных и импульсных схем.

Для целенаправленного синтеза сегнетоэлектрических материалов и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазных реакций в системе $BaO - SrO - TiO_2$ и стабильность образующихся соединений. Для исследования многокомпонентных систем наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку именно он позволяет теоретически осуществить решение вышеперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термодинамических констант участвующих в реакциях соединений и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментальным исследованиям.

Выполнение термодинамического анализа протекающих процессов возможно только при наличии исходных данных для всех участвующих в реакциях соединений: ΔH^0_{298} – изменение энтальпии образования соединений из элементов при 298 К; S^0_{298} – энтропия соединения при 298 К; уравнение зависимости теплоемкости в температурном интервале существования соединения $C_p = f(T)$. В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют термодинамические данные для некоторых соединений этой системы, были рассчитаны исходные термодинамические константы для титанатов бария и стронция. В связи с этим произведен расчет исходных термодинамических величин с использованием известных методик [4].

Все термодинамические константы, полученные в данной работе расчетным путем, дают приближенные результаты из-за погрешностей соответствующих методик. По этим результатам можно составить представление о качественной стороне протекания процессов, более точные результаты могут дать расчеты термических констант, определенные в дальнейших исследованиях непосредственно в результате экспериментальных измерений.

Таким образом, в результате произведенных расчетов нами установлены исходные термодинамические константы для некоторых соединений системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$, отсутствующие в справочной литературе и необходимые для проведения термодинамического анализа фазовых равновесий в отмеченной системе при создании новых материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами [4].

Поскольку в литературе нами не обнаружено полное субсолидусное строение трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$, что вызывает трудности при разработке новых сегнетоэлектрических материалов на основе титанатов бария и стронция, представляет интерес теоретическое и экспериментальное исследование субсолидусное строение трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ и разработка материалов на основе ее композиций.

Построение диаграммы состояния многокомпонентных систем представляет собой сложную и трудоемкую задачу. Для обеспечения решения задачи исследования субсолидусного строения трехкомпонентной системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ использован метод триангуляции, с помощью которого при незначительном количестве экспериментов можно установить стабильные комбинации сосуществующих фаз.

Следует отметить, что по данным исследователей [7] в данной системе образуются соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, которые являются метастабильными и переходят в более низкие титанаты после нагрева свыше 1300 °С, 1350 °С, 1365 °С, соответственно. Фаза $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ кристаллизуется из расплава равновесных кристаллов.

Соединение $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ образуется через промежуточную фазу $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ при температурах ниже $1300\text{ }^\circ\text{C}$, а формированию $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ препятствует высокая энергия активации зародышеобразования и высокое межфазное натяжение, чем BaTi_4O_9 . Поэтому при рассмотрении системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ и разбиении ее при температуре $1380\text{ }^\circ\text{C}$ на элементарные треугольники, соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ не учитывались.

По результатам термодинамического анализа обратимости взаимных твердофазных реакций данной системы [5, 6] сосуществуют комбинации фаз, определяющие наличие коннод: $\text{SrTiO}_3 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$; $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaO}$; $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$, которые должны быть стабильны в соответствии с анализом значений свободной энергии Гиббса для соответствующих реакций. Конноды $\text{Sr}_3\text{TiO}_5 - \text{BaO}$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_2\text{O}_5$; $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTi}_4\text{O}_9$ установлены в соответствии с привлечением геометрического метода анализа, широко применяемого при изучении многокомпонентных систем [8]. Субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ приведено на рис. 1.

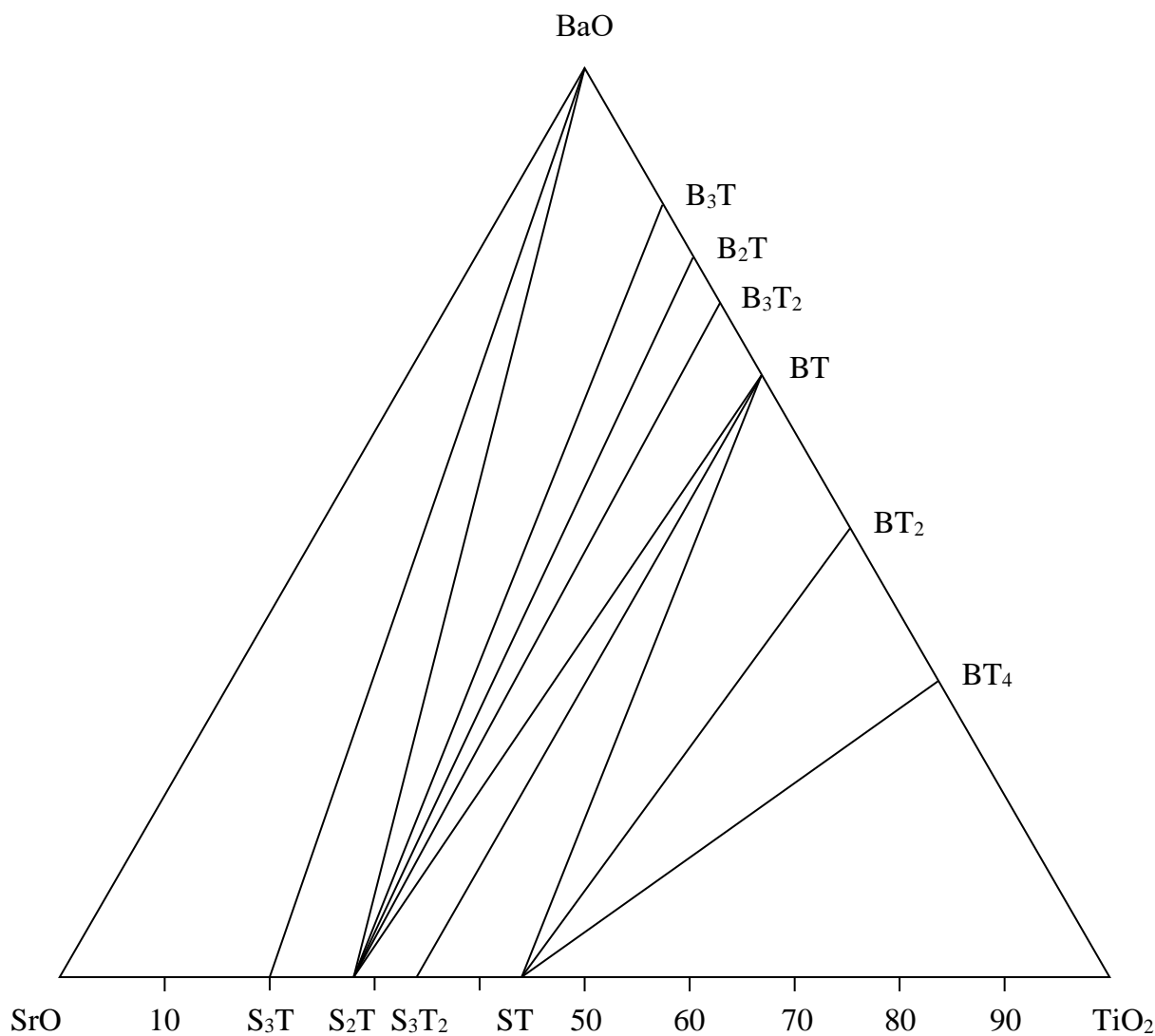


Рис. 1. Триангуляция системы $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ при $1380\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, в результате произведенных термодинамических и геометро – топологических расчетов (табл. 1), а также экспериментальных исследований трехкомпонентной системы BaO – SrO – TiO₂ определена перспективная область для получения материалов с заданными сегнетоэлектрическими свойствами.

Таблица 1

Геометро–топологическая характеристика фаз системы BaO – SrO – TiO₂

№ п/п	Соединение	Во скольких треугольниках существует	Со сколькими фазами сосуществует	Суммарная площадь существования, S, %	Вероятность существования, ω, %
1	BaO	3	4	0,3880	0,1293
2	SrO	1	2	0,2000	0,0667
3	TiO ₂	1	2	0,1792	0,0597
4	SrTiO ₃	4	5	0,4356	0,1452
5	Sr ₂ TiO ₄	6	7	0,3644	0,1215
6	Sr ₃ TiO ₅	2	3	0,2800	0,0933
7	Sr ₃ Ti ₂ O ₇	2	3	0,1056	0,0352
8	BaTiO ₃	4	5	0,2584	0,08613
9	BaTi ₂ O ₅	2	3	0,1904	0,0635
10	BaTi ₄ O ₉	2	3	0,2744	0,0915
11	Ba ₂ TiO ₄	2	3	0,0792	0,0264
12	Ba ₃ TiO ₅	2	3	0,1512	0,0504
13	Ba ₃ Ti ₂ O ₇	2	3	0,0936	0,0312

Эта область, по нашему мнению, ограничена соединениями BaTiO₃, SrTiO₃, Sr₂TiO₄, поскольку именно данное сечение содержит элементарные треугольники обладающие наибольшей вероятностью существования в системе BaO – SrO – TiO₂, что предопределяет их стабильность.

Из анализа результатов термодинамических расчетов значений свободной энергии Гиббса твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO₂ вытекает, что комбинации фаз и соответствующие конноды: SrTiO₃ – Ba₂TiO₄; Sr₃Ti₂O₇ – Ba₂TiO₄; Sr₂TiO₄ – BaO; Sr₂TiO₄ – Ba₂TiO₄ должны быть стабильны. Из проведенного геометро-топологического анализа было установлено, что конноды Sr₃TiO₅ – BaO; SrTiO₃ – Ba₃Ti₂O₇; SrTiO₃ – BaTiO₃; SrTiO₃ – BaTi₂O₅; SrTiO₃ – BaTi₄O₉, однозначно замыкаются в указанных комбинациях [4].

Кинетическая оценка протекания реакции представляет как теоретический, так и практический интерес, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе сегнетокерамических материалов на основе титанатов стронция, циркония и бария. Были исследованы процессы фазообразования, протекающие в сырьевых смесях, включающих $BaCO_3$, $SrCO_3$ и TiO_2 и взятых в строго заданных стехиометрических соотношениях.

Для исследования процессов фазообразования отвечающих прогнозируемым составам твердых растворов была изготовлена сырьевая смесь, где в качестве исходных материалов использовались совместно измельченные углекислый барий, оксид титана и углекислый стронций, сушка смеси осуществлялась при температуре 100-110 °С до влажности 1-2 %. Формировали образцы диаметром 36 мм изготавливались на гидравлическом прессе П-125 при удельном давлении прессования 50 МПа, обжиг которых осуществлялся в лабораторной криптоловой печи в интервале температур 900 – 1300 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 180 мин. В полученных спеках определяли суммарно свободные оксиды BaO и SrO этил-глицератным методом. Суммарное содержание свободных оксидов бария и стронция в спеке свидетельствует о том, что синтез еще не завершен. Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре (рис. 2)

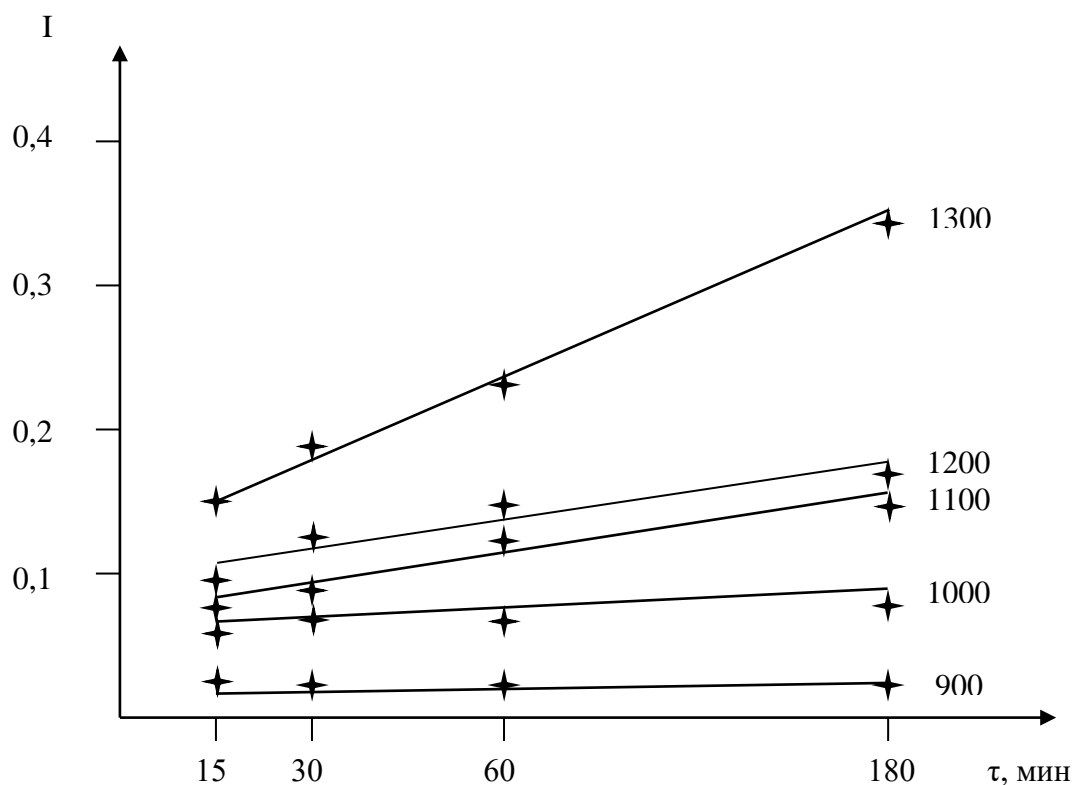


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от температуры и времени выдержки

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов показывают, что взаимодействие оксидов стронция и бария с оксидом титана с заметной скоростью начинают протекать уже при 900° и заканчиваются при 1300 °С. При 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С к 15 мин, 30 мин, 1 ч, 3 ч соответственно, вступает в реакцию примерно 14,8; 62,5; 84, 34; 95 и 97 масс.% BaO + SrO. Установлено, что для всех значений температур скорость взаимодействия BaO и SrO с другими компонентами сырьевой смеси удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

Графическая зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузионным характером.

Установлено уравнение константы скорости реакции фазообразования:

$$K = 125,89 \cdot e^{\frac{-246,93}{RT}}$$

С целью подтверждения проведенных кинетических исследований полноты усвоения оксидов стронция и бария, и образования тех или иных твердых растворов при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенофазовый анализ спеков, результаты которого приведены на рис. 3, 4 [9].

Ранее проведенные исследования по изучению субсолидусного строения этой системы, геометро-топологический анализ, кинетические исследования дали возможность установить принципиальную возможность получения материалов с заданными сегнетокерамическими свойствами.

При производстве сегнетокерамики к исходным сырьевым материалам предъявляются жесткие требования по чистоте и однородности химического состава, обусловленные необходимостью получения конечного продукта заданного фазового состава. В полном цикле приготовления сегнетоэлектрического элемента выделяют следующие стадии: синтез исходных прекурсоров, диспергация, шихтовка, прессование, спекание, механическая обработка, нанесение электродов [3].

Для синтеза материалов системы BaO – SrO – TiO₂ с сегнетоэлектрическими характеристиками в качестве исходных материалов применялись: технический

углекислый барий, углекислый стронций, диоксид титана и моноклинный диоксид циркония.

В результате взаимодействия вышеперечисленных оксидов в сырьевой смеси заданного фазового состава образуется твердый раствор состава $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$. Введение малых добавок ZrO_2 (до 2 %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени сегнетокерамических материалов.

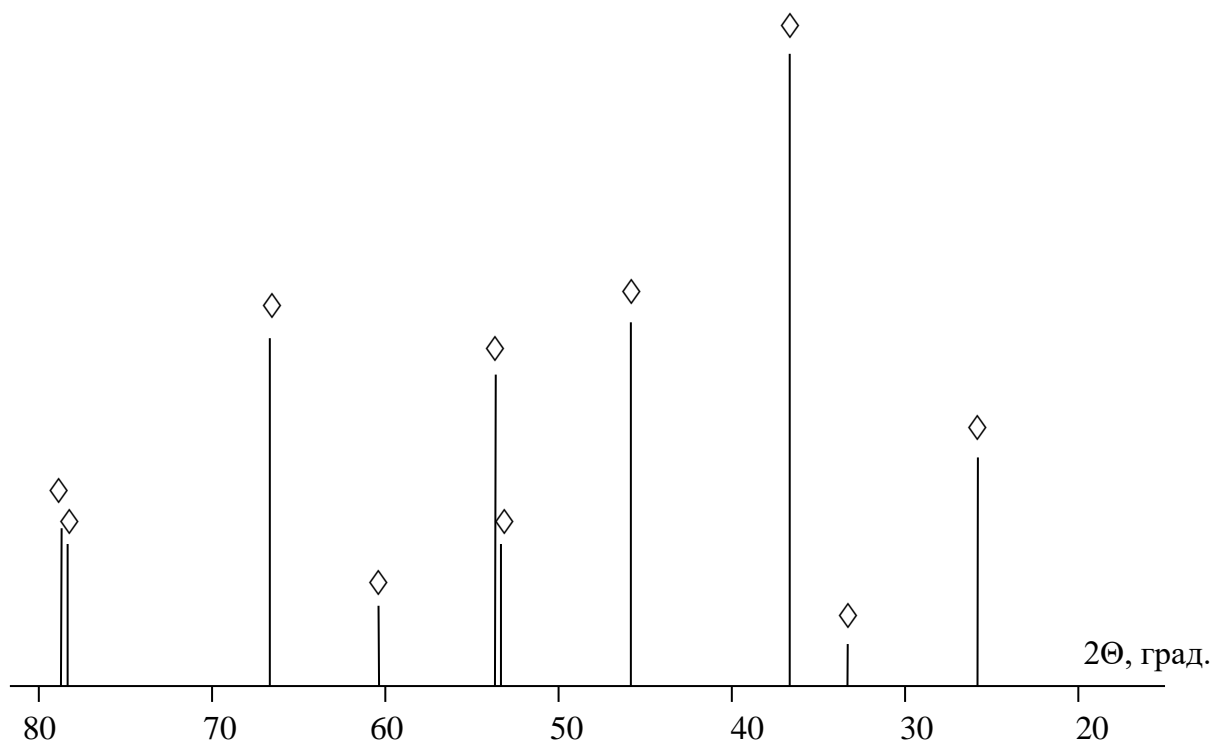


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма синтезированного сегнетокерамического материала

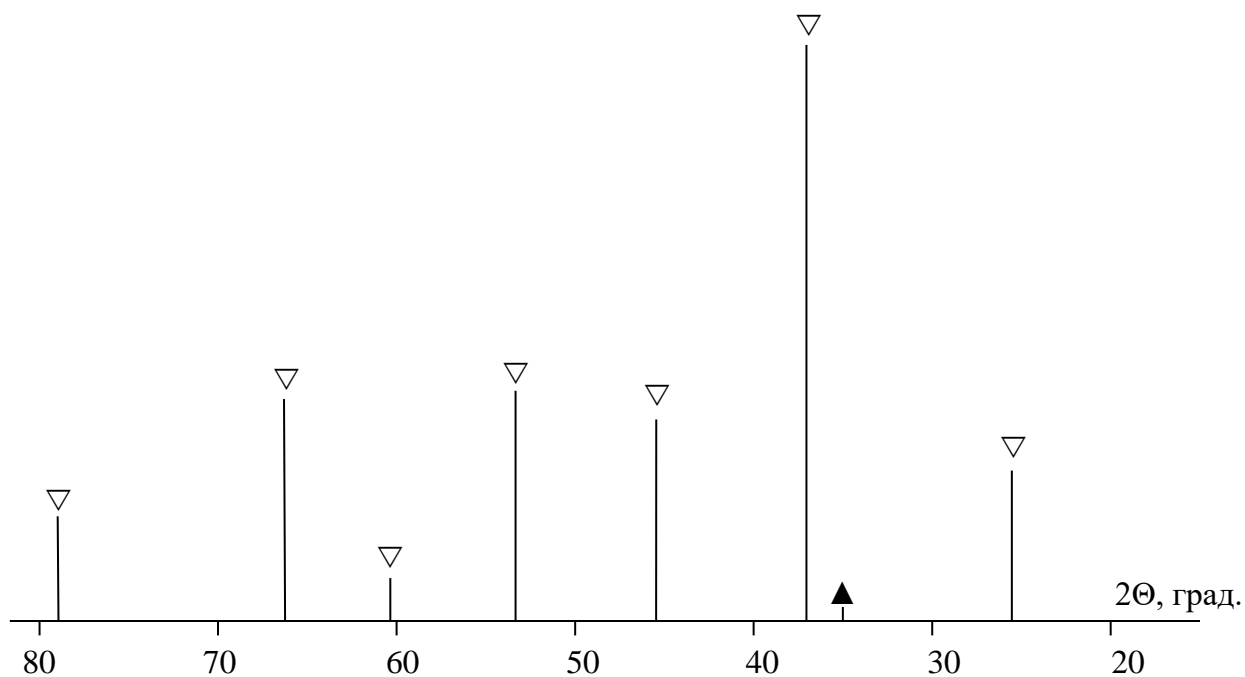


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма сегнетокерамического материала образца :

▽ – $Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, ▲ – ZrO_2 .

При этом составы, на основе твердых растворов системы BaO – SrO – TiO₂ обнаруживают более высокие нелинейные свойства. Для дальнейших исследований выбран такой вариант синтезированного барийстронциевоциркониевого титаната (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₃.

Выбор базовых вариантов исходных ингредиентов синтеза сегнетокерамических материалов на основе системы BaO-SrO-TiO₂ проводился с учетом бездефицитности сырьевых материалов, минимизацией нежелательных примесей и рациональности технологических мероприятий по расчету и подготовке шихт.

Для дальнейших исследований выбраны два варианта синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Фазовый состав	Химический состав, мас. %			
	BaO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
Ba _{0,88} Sr _{0,12} TiO ₃	59,38	5,47	35,15	–
(Ba _{0,75} Sr _{0,25} Ti _{0,95} Zr _{0,05})O ₃	51,58	11,62	34,04	2,76

Введение малых добавок ZrO₂ (до 2 масс. %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени свойств [10]. В результате проведенных исследований, были разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO₂, обладающие большой диэлектрической проницаемостью, высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

Для изучения структуры сегнетокерамического материала оптимального состава были проведены электронномикроскопические исследования с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА – 102 (рис. 5).

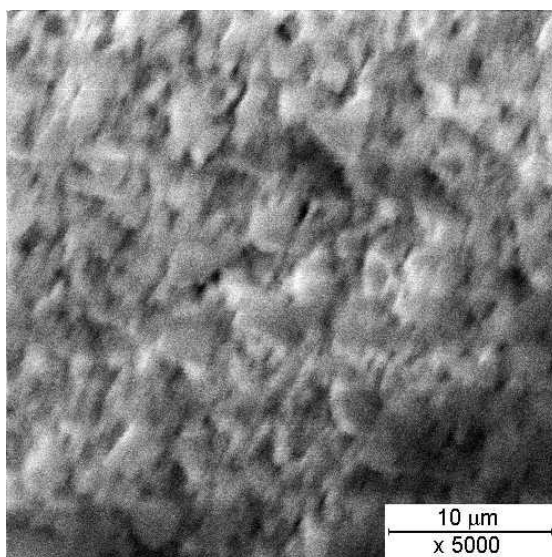


Рис. 5. Электронная фотография поверхности сегнетокерамического материала оптимального состава

На представленном снимке идентифицируются кристаллы со структурой перовскита (простейшая кристаллическая структура, обнаруживающая сегнетоэлектрические свойства). Хорошо видны тетрагональные кристаллы твердого раствора титанатов бария и стронция, окруженные плотноспеченной массой, незначительные темные образования на микрофотографии – поры.

Температура Кюри образцов материала выбранных составов - 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 к сегнетокерамическому материалу и позволяет выбрать составы оба в качестве базовых для проведения более тщательных электрофизических исследований [11].

Для изготовления сегнетокерамических BST – изделий были использованы те же сырьевые материалы, что и для изготовления образцов: технический углекислый барий, углекислый стронций, диоксид титана и моноклинный диоксид циркония. Химический состав – рассчитывался на 12 мол. % SrO и допирование моноклинным ZrO₂ – до 2 мол. %. Для формирования бездефектных изделий использовали метод введения термопластичных связок в порошковые шихты. Прессование изделий производилось в специально спроектированной стальной форме сложной конструкции на гидравлическом прессе типа П-125, при удельном давлении прессования 60 МПа. Отпрессованные детали волновода имели габаритные размеры - 30,0×200,0 мм, толщина < 3,5 мм. Обжиг деталей проводился в печи с силитовыми нагревателями в шамотном капсуле с засыпкой из смеси порошков

глинозема марки Г-00 и тонкодисперсного моноклинного ZrO_2 (бадделеита) по ступенчатому режиму с целью выжигания термопластичного связующего.

В дальнейшем изготовленные изделия волновода из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната переданы для дальнейших исследований эксплуатационной пригодности и соответствия свойств свойствам полученным на образцах. Перед предстоящими исследованиями электрофизических характеристик изделия шлифовали и полировали абразивами, на горизонтальную плоскость наносили медные электроды на магнетроне.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами впервые были рассчитаны некоторые исходные термодинамические константы для соединений системы $BaO-SrO-TiO_2$, отсутствующие в справочной литературе, создана скорректированная термодинамическая база данных титанатов бария и стронция, которые входят в состав системы; проведена полная триангуляция системы при температуре 1380 °С; дана теоретическая оценка направления протекания взаимных твердофазных реакций и экспериментально установлены пары сосуществующих фаз, стабильных при указанной температуре, дана геометро-топологическая характеристика системы; а также установлены особенности протекания процессов фазообразования. По результатам исследований разработаны новые составы сегнетокерамических материалов, установлены их физико-механические и электротехнические характеристики. Была апробирована технология изготовления сегнетокерамических сложнопрофильных изделий из материалов, показавших на образцах высокую электрическую прочность, нелинейность вольтамперных характеристик и высокую диэлектрическую проницаемость, наносекундное время релаксации, что перспективно для создания мощных импульсных источников электромагнитного излучения.

Список использованной литературы:

1. Вербицкая Т.Н. Технология изготовления варикондов и их свойств / Вербицкая Т.Н. – М., 1958. – 36 с.
2. Резинкин О.Л. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях / О.Л. Резинкин, В.В. Вытришко // Вісник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42.
3. Панич А.Е. Физика и технология пьезокерамических материалов: учеб. пособие / А.Е. Панич, Т.Г. Левин. – Ростов-на-Дону, 2002. – 45 с.
4. Субсолидусное строение системы $BaO - SrO - TiO_2$ / [Христич Е.В., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая Идеология, 2010. – № 2. – С. 126 – 128.
5. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы $BaO - SrO - TiO_2$ / [Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Христич Е.В. и др.] // Вісник НТУ «ХПИ». –

Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 6. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы BaO – SrO – TiO₂ / [Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Христич Е.В. и др.] // Вісник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 76 – 82. 7. *YC Wu*. An analysis of defects in metastably retained hexagonal barium titanate. – Taiwan: National Sun Tai-Su University, 2004. – 536 p. 8. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем / Р.А. Тарнопольская // Сб. научн. трудов УкрНИИОгнеупоров. Вып. 10. – М.: Metallurgia, 1967. С. 3 – 14. 9. Установление последовательности образования минералов в сегнетокерамических материалах системы BaO – SrO – TiO₂ / [Христич Е.В., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». - № 111. – Харків: Каравела, 2011. – С. 105 – 111. 10. *Tsurumi T., J. Li, Hoshina T., Kakemoto H., Nakada M., Akedo J.* Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃ – based perovskite dielectrics // Applied Physics. – Letters 91. – 2007. – 182905 с. 11. Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов / [Христич Е.В., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». - № 110. – Харків: Каравела, 2010. – С. 130 – 136.