

В.В.ВЫТРИШКО, мл. науч. сотр, НТУ «ХПИ»;
О.Л.РЕЗИНКИН, канд. техн. наук, зав. каф., НТУ «ХПИ»;
Е.В.ХРИСТИЧ, аспирант, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЕГНЕТОКЕРАМИК $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ДОПИРОВАННЫХ Zr, Pb И Sn В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

За визначеними вимогами розроблено дев'ять складів зразків сегнетокераміки, придатної для використання в сильних електричних полях. Експериментально досліджена залежність диференційної діелектричної проникності та електричної індукції отриманої сегнетокераміки від напруженості прикладеного електричного поля промислової частоти при різних температурах.

Several compositions of ferroelectric ceramics for high voltage applications are elaborated. Results of experimental investigation of dielectric behavior of elaborated ferroceramics samples upon strong AC electric fields are discussed.

По определенным требованиям разработано девять составов образцов сегнетокерамики, пригодной для использования в сильных электрических полях. Экспериментально исследована зависимость дифференциальной диэлектрической проницаемости и электрической индукции полученной сегнетокерамики от напряженности приложенного электрического поля промышленной частоты при различных температурах

Интенсивное развитие микропроцессорной техники, снижение весогабаритных параметров применяемых электронных устройств, развитие нанотехнологий постоянно выдвигает все новые требования к используемым материалам. Одним из перспективных и достаточно широко используемых в электронике материалов являются сегнетоэлектрики [1-3]. Сегнетоэлектрики нашли широкое применение для изготовления малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью. Кроме того, обладая большой нелинейностью поляризации данные материалы используются для создания диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств. Перспективным является использование сегнетоэлементов в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти, для создания микропроцессоров. Кристаллы сегнето- и антисегнетоэлектриков применяются для модуляции и преобразования лазерного излучения и т.д. Кроме этого совершенствование технологии изготовления делает возможным продвижение материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами в сильноточную электронику для создания мощных генераторов электрических и магнитных полей [4-6]. В этом направлении интенсивно ведутся работы по созданию материалов, имеющих высокую нелинейность диэлектрической проницаемости, низкие диэлектрические потери, высокую электрическую и механическую прочность. Данные материалы сделают возможным создание генераторов и

обострителей электрического и магнитного полей способных развивать большую мощность на низкоомной нагрузке [7-9].

Одним из методов получения сегнетоэлектрических материалов, обладающих требуемыми свойствами в заданном температурном интервале, является технология высокотемпературного синтеза твердых растворов титанатов бария и стронция. Изменением концентрации компонентов и введением добавок в твердый раствор можно регулировать значения диэлектрической проницаемости, смещать температуру фазового перехода (температуру Кюри), изменять нелинейность поляризации и т. д.

Учитывая перспективность использования сегнетоэлектриков в качестве рабочего тела высоковольтных формирующих устройств были изготовлены и исследованы 9 составов образцов сегнетокерамики. Основной кристаллической фазой в разрабатываемых материалах являются твердые растворы системы SrO – BaO – TiO₂. К разрабатываемой сегнетокерамике предъявлялись следующие требования: высокое значение относительной диэлектрической проницаемости (порядка нескольких тысяч); высокая нелинейность поляризации; высокая электрическая прочность; низкие диэлектрические потери; малое время релаксации; температура Кюри должна составлять 40-50 °С; механическая прочность и возможность изготовления массивных однородных конструкций, пригодных для использования в мощных формирователях напряжения и тока. В таблице представлен химический состав разработанных образцов сегнетокерамики.

Химический состав разработанных образцов сегнетокерамики

№ образца	Химический состав
№ 5	Ba _{0,86} Sr _{0,12} TiO ₃ ; BaTiO ₃ – 88 г, SrTiO ₃ – 12 г
№ 6	Ba _{0,88} Sr _{0,12} TiO ₃ ; BaCO ₃ – 76,42 г, SrCO ₃ –7,79 г, TiO ₂ – 35,15 г
№ 7	вторичный обжиг сырьевой смеси № 6
№ 12	сырьевая смесь № 6 + 1 % добавка (50 % BaSnO ₃ + 50 % SrSnO ₃)
№ 14	сырьевая смесь № 6 + 3 % добавка (50 % BaSnO ₃ + 50 % SrSnO ₃)
№ 15	сырьевая смесь № 6 + 1 % добавка (50 % BaZrO ₃ + 50 % SrZrO ₃)
№ 16	сырьевая смесь № 6 + 2 % добавка (50 % BaZrO ₃ + 50 % SrZrO ₃)
№ 17	сырьевая смесь № 6 + 3 % добавка (50 % BaZrO ₃ + 50 % SrZrO ₃)
№ 22	сырьевая смесь № 6 + добавка (95 % BaZrTi + 5 % SrZrPbTi)

Все образцы сегнетокерамики формовались методом сухого прессования под давлением 100-120 кгс/см² с последующим обжигом при температуре 1350 °С. Образцы имеют форму цилиндра диаметром 25-30 мм и толщиной 4-5 мм. Свежеприготовленные образцы шлифовались до получения заданной толщины (3-4 мм), затем с помощью токопроводящей пасты на них наносились электроды. Для экспресс оценки соответствия свойств получаемых образцов выдвинутым ранее требованиям, проводилось исследование

свойств сегнетокерамики при действии на них синусоидального напряжения промышленной частоты. Для этого был создан экспериментальный стенд, основанный на использовании метода Сойера – Тауэра [10]. Схема стенда приведена на рис. 1.

В данной схеме исследуемый образец C_x включен последовательно с измерительной емкостью C_m , поскольку $C_m \gg C_x$, напряженность электрического поля $E(t)$ в исследуемом образце можно считать пропорциональной мгновенному значению напряжения $U_{C_x}(t)$ на всей последовательной цепочке. Измерения проводились цифровым двухканальным осциллографом FLUKE 105B. В измерительной цепи регистрации напряжения на образцах $U_{C_x}(t)$ установлен высоковольтный делитель R2-R3, имеющий коэффициент деления 1:10000. Регистрация напряжения $U_{C_m}(t)$ на измерительной емкости C_m проводилась посредством делителя R4-R5, с коэффициентом деления 1:100. Высокое напряжение от высоковольтного трансформатора T2 через защитный резистор R1 подавалось на последовательную цепочку емкостей. Для исследования зависимости $\epsilon = f(E)$ действующее значение испытательного напряжения, прикладываемого к образцам, не превышало 5 кВ.

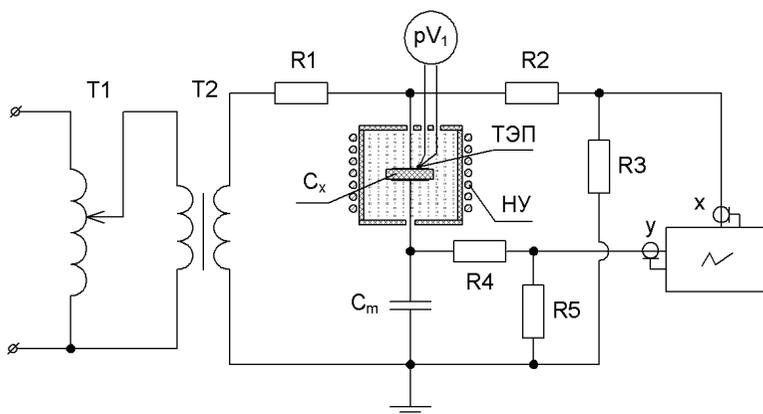


Рисунок 1 – Схема экспериментального стенда для исследования свойств сегнетоэлектриков на частоте 50 Гц

Исследуемые образцы сегнетокерамики помещались в термокамеру в которой с помощью нагревательного устройства НУ поддерживалась заданная температура. Исследования экспериментальных образцов сегнетокерамики проводились при температурах 25-80 °С.

Результаты измерений с помощью цифрового осциллографа записывались в компьютер, где с помощью разработанного ранее алгоритма [11] проводилась апросимация полученных экспериментальных кривых, рассчитывались значения дифференциальной диэлектрической проницаемости и электрической индукции для каждого экспериментального состава образцов при

различных температурах. Исследовались по 4-6 образцов каждого из составов; разброс параметров образцов был в пределах погрешности эксперимента.

Для оценки нелинейных свойств исследуемых образцов используем ряд параметров, таких как: напряженность переменного электрического поля $E_{\text{макс}}$ при которой наблюдается максимальное значение дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}}$; коэффициент нелинейности дифференциальной диэлектрической проницаемости K , равный отношению максимальной дифференциальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}}$ к ее минимальному значению $\epsilon_{\text{мин}}$. Известно, что площадь петли сегнетоэлектрического гистерезиса пропорциональна энергии, теряемой в образце за один цикл изменения поля. Эта энергия идет, в конечном счете, на нагревание образца. Такие потери энергии называются гистерезисными. Потери на гистерезис в разрабатываемой нами сегнетокерамике являются крайне нежелательными, так как свойства данных материалов имеют сильную зависимость от температуры. Для анализа сегнетоэлектрического гистерезиса исследуемых образцов использованы такие параметры как остаточная индукция электрического поля $D_{\text{ост}}$ (при $E = 0$), значение поля $E_{\text{Кт}}$ (коэрцитивное поле) при котором происходит переполяризация диэлектрика.

На рис. 2 представлены зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости ϵ – (а) и электрической индукции D – (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 5.

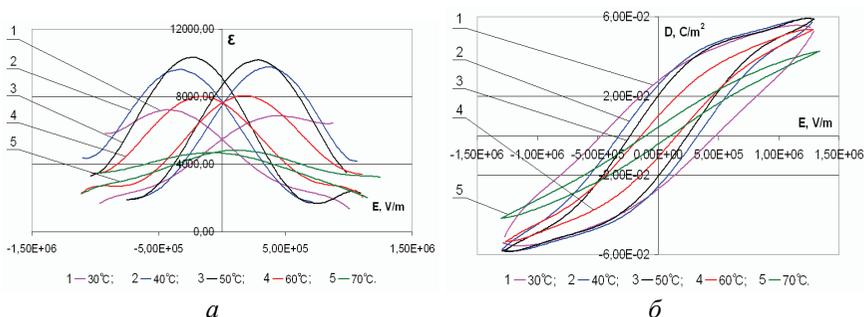


Рисунок 2 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 5

Данные образцы имеют наибольшее значение дифференциальной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{макс}} = 10400$) при сравнительно большой напряженности поля $E_{\text{макс}} = 2,4 \times 10^5$ В/м. Однако, значение минимальной дифференциальной диэлектрической проницаемости также является достаточно высоким ($\epsilon_{\text{мин}} = 3400$), коэффициент нелинейности $K = 3,1$. Температура Кюри у этого материала $T_K = 50$ °С, что вполне удовлетворяет выдвинутым нами

требованиям. Существенным недостатком данных образцов является относительно большие потери на гистерезис ($D_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-2}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 2,4 \times 10^5$ В/м), что приводит к сильному саморазогреву материала.

С целью уменьшения гистерезисных потерь было произведено корректирование состава сегнетокерамики и изготовлены образцы № 6. Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (*a*) и электрической индукции (*б*) от напряженности приложенного электрического поля для данных образцов представлены на рис. 3. Температура Кюри составляет 40 °С, при этом значения диэлектрической проницаемости имеют невысокие значения ($\epsilon_{\text{макс}} = 4600$, $\epsilon_{\text{мин}} = 2300$, $K = 2$). Максимального значения диэлектрическая проницаемость достигает в области более сильных электрических полей $E_{\text{макс}} = 3,7 \times 10^5$ В/м.

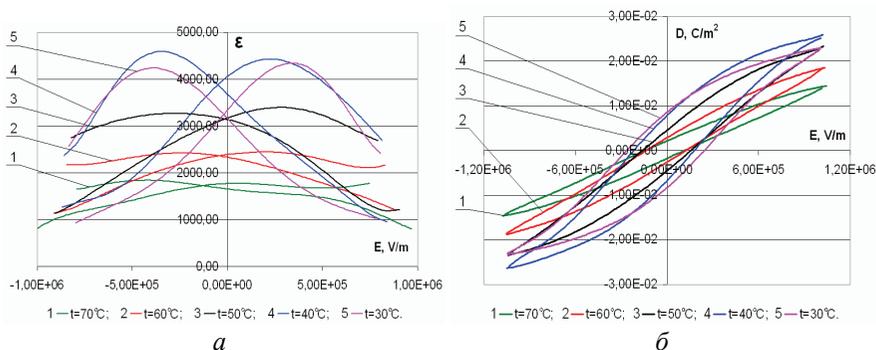


Рисунок 3 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (*a*) и электрической индукции (*б*) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 6

Однако, как и образцы № 5, образцы № 6 имеют большие потери на гистерезис ($D_{\text{ост}} = 8,2 \times 10^{-3}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 7,8 \times 10^5$ В/м). Кроме того, полученные образцы имеют достаточно низкую механическую прочность, в результате чего при обработке в некоторых образцах появлялись трещины. Данное обстоятельство отрицательно сказывается и на электрической прочности получаемых образцов.

Для улучшения прочностных характеристик, а также изменения внутренней структуры получаемого твердого раствора, был проведен вторичный обжиг сырьевой смеси № 6. В результате были получены образцы № 7.

Как видно из полученных зависимостей ϵ и D , представленных на рис. 4, нелинейные свойства полученного материала заметно улучшились. Максимальное значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}} = 9200$ достигнуто в более низком электрическом поле $E_{\text{макс}} = 1,4 \times 10^5$ В/м. Коэффициент нелинейности $K = 2,5$ ($\epsilon_{\text{мин}} = 3700$). Кроме того, у данных образцов заметно сни-

зились потери на гистерезис ($D_{ост} = 1 \times 10^{-2}$ Кл/м², $E_{Кт} = 3,7 \times 10^5$ В/м). Температура Кюри данного материала составляет 45 °С, образцы имеют достаточно плотную структуру, что положительно сказывается на возможности их дальнейшей механической обработки и нанесения электродов.

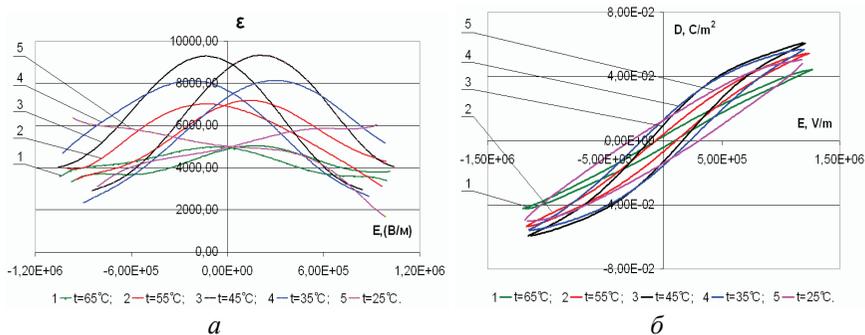


Рисунок 4 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 7

В ходе дальнейших исследований предпринимались попытки улучшения прочностных характеристик образцов № 6 путем введения в первичную сырьевую смесь связующих компонентов, таких как поливинилацетат (образцы №8). Также в первичную сырьевую смесь № 6 добавлялся 0,3 % раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (образцы № 9). Однако, низкая механическая и электрическая прочность полученных образцов делала не целесообразным их дальнейшее исследование.

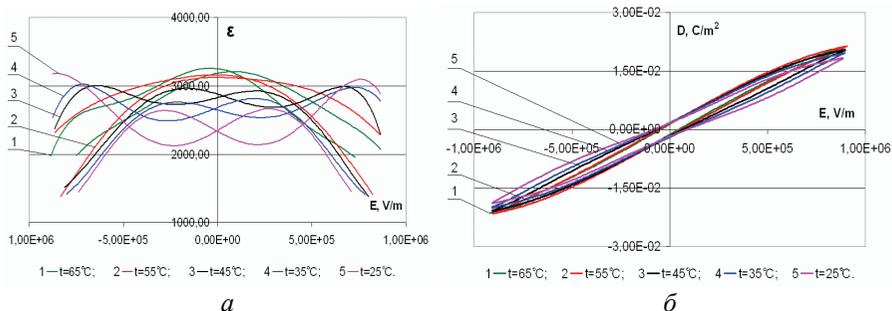


Рисунок 5 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 12

В ходе дальнейшей разработки сегнетоэлектрических материалов, при-

годных для использования в высоковольтных формирующих устройствах, сырьевая смесь № 6 допировалась различными добавками. В образцах № 12 в состав №6 вводилась 1% добавка $(\text{BaSr})\text{SnO}_3$. У полученного материала (см. рис. 5, а, б) оказалась низкая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{макс}} = 3200$), низкая нелинейность $K = 1,45$ ($\epsilon_{\text{мин}} = 2200$).

У данного материала практически не наблюдается сегнетоэлектрический гистерезис, наблюдается низкое значение остаточной индукции $D_{\text{ост}} = 1,4 \times 10^{-3}$ Кл/м², коэрцитивного поля $E_{\text{Кт}} = 3,2 \times 10^4$ В/м. Температура Кюри составляет 65 °С.

В образцах № 13 в сырьевую смесь №6 вводилась 2 %, а в образцах № 14 – 3 % добавка $(\text{BaSr})\text{SnO}_3$. Как видно из зависимостей, полученных для образцов № 14 (см. рис. 6), это привело к еще большему снижению диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{макс}} = 1800$, $\epsilon_{\text{мин}} = 950$). При этом снизилась до 35 °С температура Кюри и появился более выраженный гистерезис ($D_{\text{ост}} = 1,7 \times 10^{-3}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 1,2 \times 10^5$ В/м). Дальнейшие эксперименты с добавкой $(\text{BaSr})\text{SnO}_3$ были прекращены.

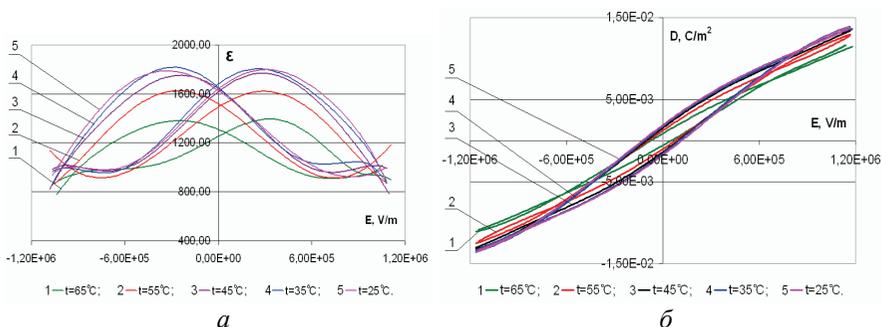


Рисунок 6 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 14

Состав № 15 был получен путем добавления в сырьевую смесь № 6 1 % добавки $(\text{BaSr})\text{ZrO}_3$. Полученные экспериментальные кривые для данного материала приведены на рис. 7.

Полученный материал имеет большее, по сравнению с образцами № 12–14, значение дифференциальной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{макс}} = 3980$, $\epsilon_{\text{мин}} = 2600$) при относительно не высоком значении напряженности поля ($E_{\text{макс}} = 9,7 \times 10^4$ В/м). При этом данный материал имеет низкие гистерезисные потери ($D_{\text{ост}} = 2,4 \times 10^{-3}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 6,5 \times 10^4$ В/м). К недостаткам данного материала можно отнести сравнительно большое значение температуры Кюри $T_k = 60$ °С.

В ходе дальнейших исследований в сырьевую смесь № 6 была введена 2 %

добавка (BaSr)ZrO₃. Полученные в результате образцы № 16 (см. рис. 8) имеют более высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\max} = 4750$, $\epsilon_{\min} = 2500$) при напряженности поля $E_{\max} = 2 \times 10^5$ В/м. Однако, потери на гистерезис тоже немного увеличились ($D_{\text{ост}} = 7 \times 10^{-3}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 2 \times 10^5$ В/м). Положительным в данном составе является снижение температуры Кюри $T_{\text{к}} = 50$ °С.

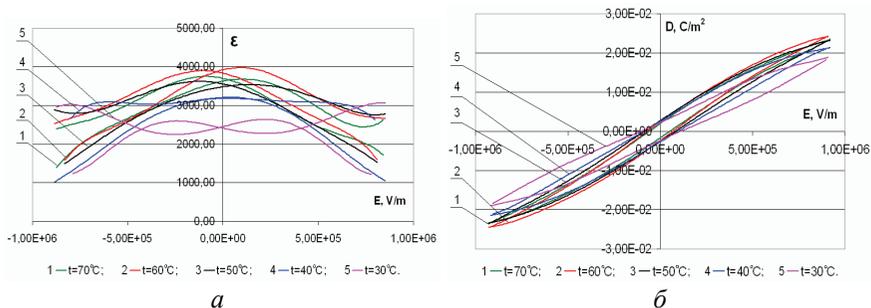


Рисунок 7 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 15

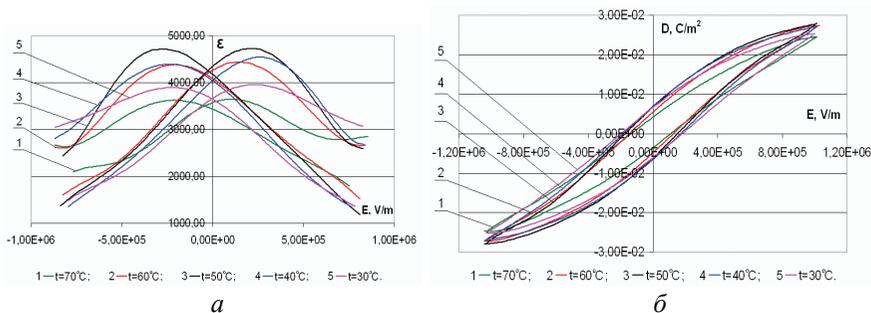


Рисунок 8 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 16

В образцах № 17 в сырьевую смесь № 6 была введена 3 % добавка (BaSr)ZrO₃. Это привело к повышению диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика (см. рис. 9) ($\epsilon_{\max} = 6000$), к снижению значения минимальной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\min} = 2080$) и, следовательно, к повышению нелинейности керамики $K = 2,88$. Немного снизились потери на гистерезис ($D_{\text{ост}} = 5,8 \times 10^{-3}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 1,06 \times 10^5$ В/м) и температура Кюри $T_{\text{к}} = 45$ °С.

При дальнейшем совершенствовании состава сегнетокерамики в сырьевую смесь № 6 вводилась добавка: 95 % BaZrTi + 5 % SrZrPbTi. В результате были получены образцы № 22.

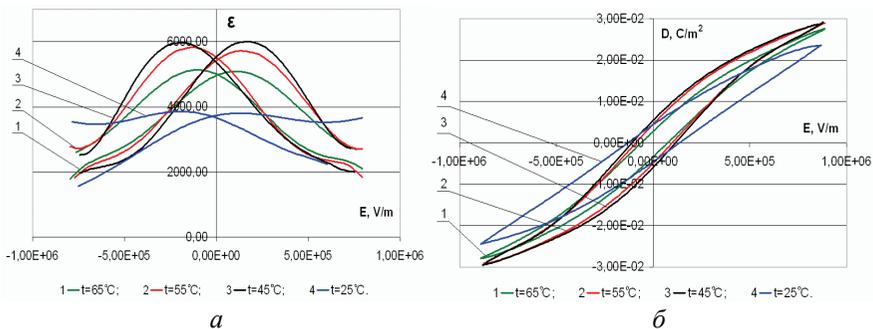


Рисунок 9 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 17

Экспериментально полученные зависимости ϵ и D для данных образцов представлены на рис. 10. В данных образцах наблюдается значительное увеличение значения максимальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{макс}} = 10000$, при сравнительно не высоком значении минимальной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{мин}} = 2950$. Данный материал имеет наибольшую среди исследуемых нами образцов нелинейность диэлектрической проницаемости $K = 3,4$.

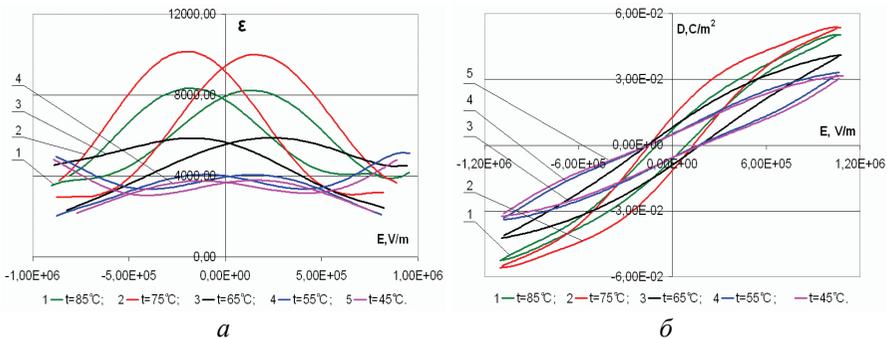


Рисунок 10 – Зависимости дифференциальной диэлектрической проницаемости (а) и электрической индукции (б) от напряженности приложенного электрического поля для образцов № 22

Потери на гистерезис в данных образцах имеют меньшее, по сравнению с образцами № 5, значение ($D_{\text{ост}} = 1,3 \times 10^{-2}$ Кл/м², $E_{\text{Кт}} = 1,5 \times 10^5$ В/м). Однако, данный материал имеет и самое большое значение температуры Кюри $T_K = 75$ °С.

Учитывая приведенные выше требования, наиболее перспективными для дальнейшего исследования и использования в высоковольтных устройст-

вах являются образцы сегнетокерамики № 7 и № 22, так как имеют достаточно высокое значение ε , высокую нелинейность поляризации, достаточно низкие диэлектрические потери. Хотя, для уменьшения температуры Кюри, с целью облегчения использования подобных материалов в реальных устройствах, возможно, необходима небольшая корректировка состава или технологии изготовления образцов № 22. Образцы № 7 и № 22 механически достаточно прочные, что позволяет проводить их механическую обработку.

Список литературы: 1. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Смоленский Г.А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. – Л.: Наука, 1971. – 476 с. 2. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О. Г. Вендика. – М.: Сов. Радио, 1979. – 272 с. 3. Богатырев Ю. К. Импульсные устройства с нелинейными распределенными параметрами. – М.: Сов. радио, 1974. – 280 с. 4. Месяц Г. А. Генерирование мощных наносекундных импульсов. – М.: Сов. радио, 1974. – 256 с. 5. Гапонов А. В., Островский Л. А., Фрейдман Г. И. Ударные электромагнитные волны // Изв. высш. уч. зав., радиофизика. – 1967. – Т. 10. № 9-10. – С. 1376-1413. 6. N. Seddon, E. Thornton. A high-voltage, short-risetime pulse generator based on a ferrite pulse sharpener // Rev. Sci. Instrum. – 1988. – 59. No. 11. – PP. 2497-2498. 7. О. Л. Резинкин, Г. В. Лисачук, В. В. Вытришко Использование нелинейности электрофизических свойств сегнетокерамики для генерирования мощных ударных электромагнитных волн // Технічна електродинаміка. Тем. випуск, «Силова електроніка та енергоефективність». – 2005. – Ч. 4. – С. 100-103. 8. О. Л. Резинкин, Г. В. Лисачук, В. В. Вытришко Методика исследования электрических свойств сегнетокерамик на основе титаната бария в сильных электрических полях // Техн. електродинаміка. Тем. випуск – «Силова електроніка та енергоефективність». – 2006. – Ч. 3. – С. 23–26. 9. О. Л. Резинкин, В. В. Вытришко Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях // Вестник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 17. – С. 112-120. 10. Sawyer C. B., Tower C. N. Phys. Rev. – 1930. – 85, 269. 11. О. Л. Резинкин, А.-К. Axelsson, В. В. Вытришко Стенд для исследования динамики импульсной поляризации нелинейных диэлектриков // ПТЭ. – 2010. – № 5. – С. 142-148.

Поступила в редколлегию 05.03.2012.