

УДК 666.65

***Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА***, докт. техн. наук,  
***С.М. ЛОГВИНКОВ***, канд. техн. наук,  
***О.Л. РЕЗИНКИН***, канд. техн. наук, ***С.В. ТИЩЕНКО***, НТУ «ХПИ»

## **СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>**

У статті наведено результати синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук та твердих розчинів системи BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Отримані твердофазним спіканням сегнетокераміки відрізняються стабільністю нелінійних властивостей та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

The results of the segnetoceramic synthesis on the base of compounds and solid solutions of the BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> system are presented. Received with help of solid-phase sintering segnetoceramics differ by nonlinear properties' stability and high field-performance data.

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. [1]. Данные материалы применяются для изготовления малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов и т.п. [2].

Для получения сегнетокерамики с высокими нелинейными характеристиками представляет интерес трехкомпонентная система BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>. Ранее 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 кислородно-октаэдрического типа, главным образом BaTiO<sub>3</sub> и в отдельных случаях SrTiO<sub>3</sub>, а также твердые растворы их бинарных соединений. К сожалению, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза подобных материалов заранее 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.

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

Для синтеза материалов системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub> 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, масс. %						
	CaO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	ППП
Углекислый стронций марки	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 – 35 масс. %) тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 004) [4].

Сушка смеси осуществлялась при температуре 100 – 110 °С до влажности 1 – 2 %. Прессование брикетов – диаметром 50 мм и высотой 30 – 50 мм осуществляли на гидравлическом прессе типа П-125 при 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 остатка 0,1 – 0,5 % на сите № 004.

Обжиг изделий (диски – диаметром 30 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 1370 °С, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа [6].

Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа (рис. 1) на дифрактометре ДРОН-3м ( $Co_{k\alpha}$  – излучение, Fe – фильтр).

На дифрактограмме (рис. 1) четко фиксируются дифракционные максимумы, характерные для  $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,990; 2,822; 2,303; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$ ). Отмеченный состав твердого раствора установлен на основе анализа межплоскостных расстояний (рис.2).

На рис. 2 представлены данные рентгенографического анализа, соответствующие составам твердых растворов: ▼ –  $BaTiO_3$ ; ● –  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ ; ○ –  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ ; ◻ –  $Ba_{0,67}Sr_{0,33}TiO_3$ ; ◆ –  $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$ ; □ –  $SrTiO_3$ .

По представленным межплоскостным расстояниям синтезированный материал соответствует составу (◇ –  $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ ), что иллюстрируется на рис. 2.

Введение малых добавок  $ZrO_2$  (до 2 %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени свойств. Так составы, на основе  $BaTiO_3$  и твердых растворов системы  $BaO - SrO - TiO_2$  обнаруживают более высокие нелинейные свойства [7]. Для дальнейших исследований вы-

браны два варианта синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в таблице 2.

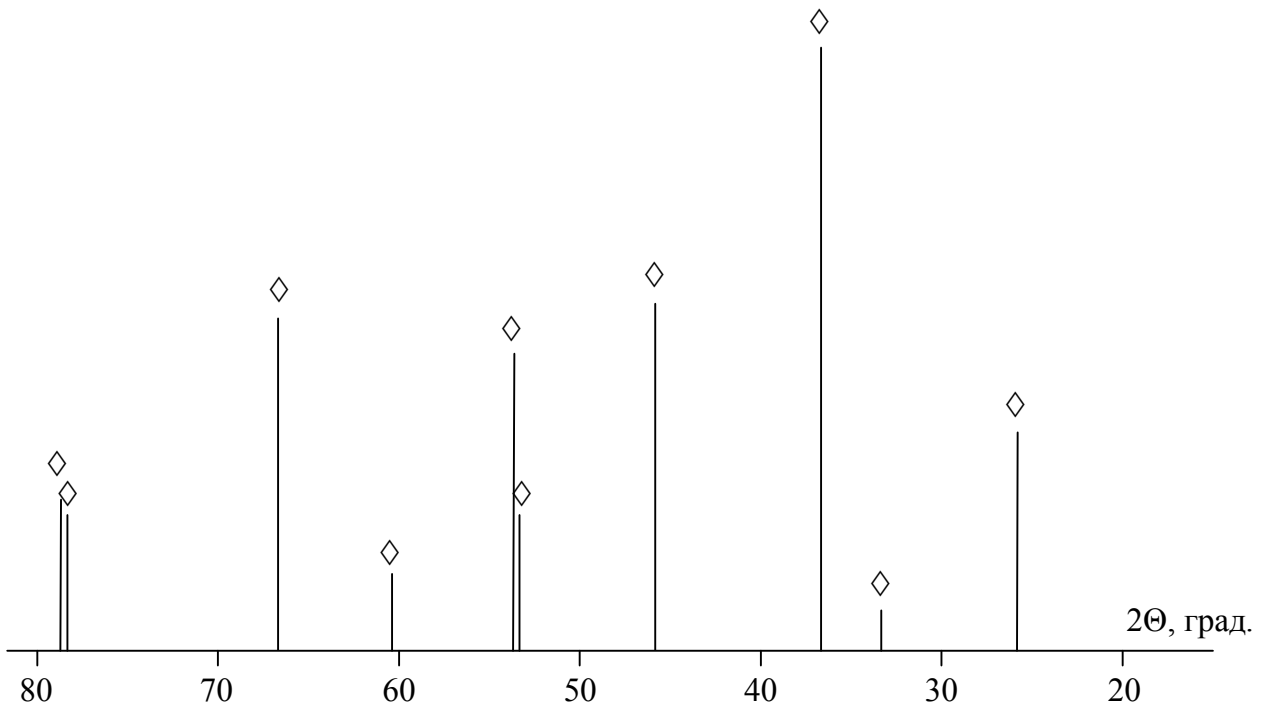


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма синтезированного сегнетокерамического материала

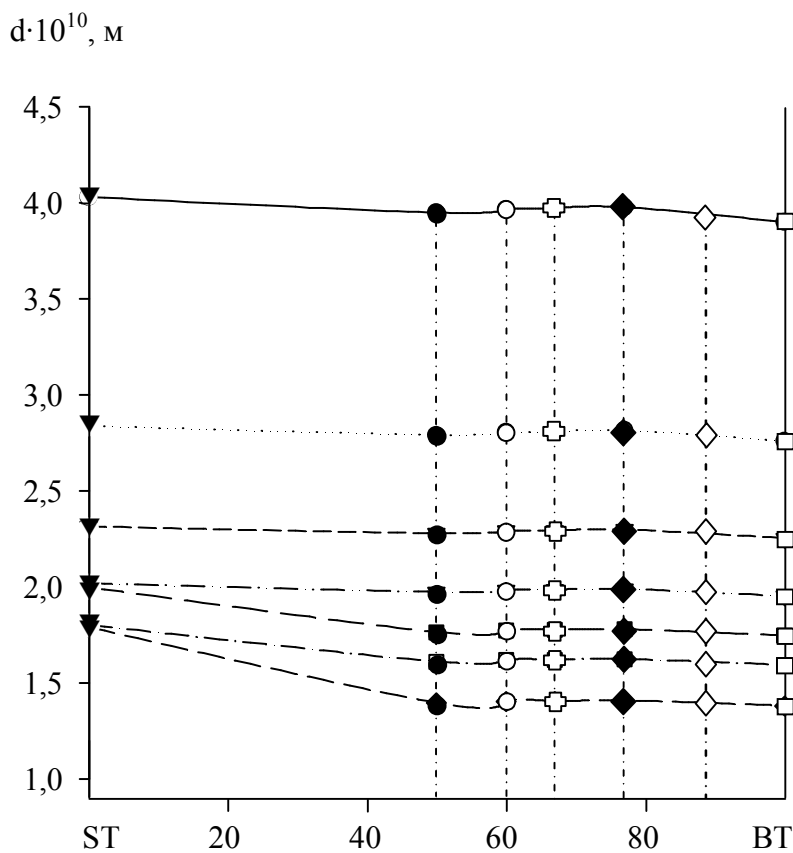


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний ( $d$ ) кристаллической решетки твердых растворов от их состава в псевдобинарном сечении  $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$

Таблица 2

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Материал образцов	Фазовый состав	Химический состав, мас. %			
		BaO	SrO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
7-4	Ba <sub>0,88</sub> Sr <sub>0,12</sub> TiO <sub>3</sub>	59,38	5,47	35,15	–
24-1	Ba <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,95</sub> Zr <sub>0,05</sub>	51,58	11,62	34,04	2,76

Проведенные рентгенографические исследования материала подтвердили наличие в нем заданных фаз (рис. 3).

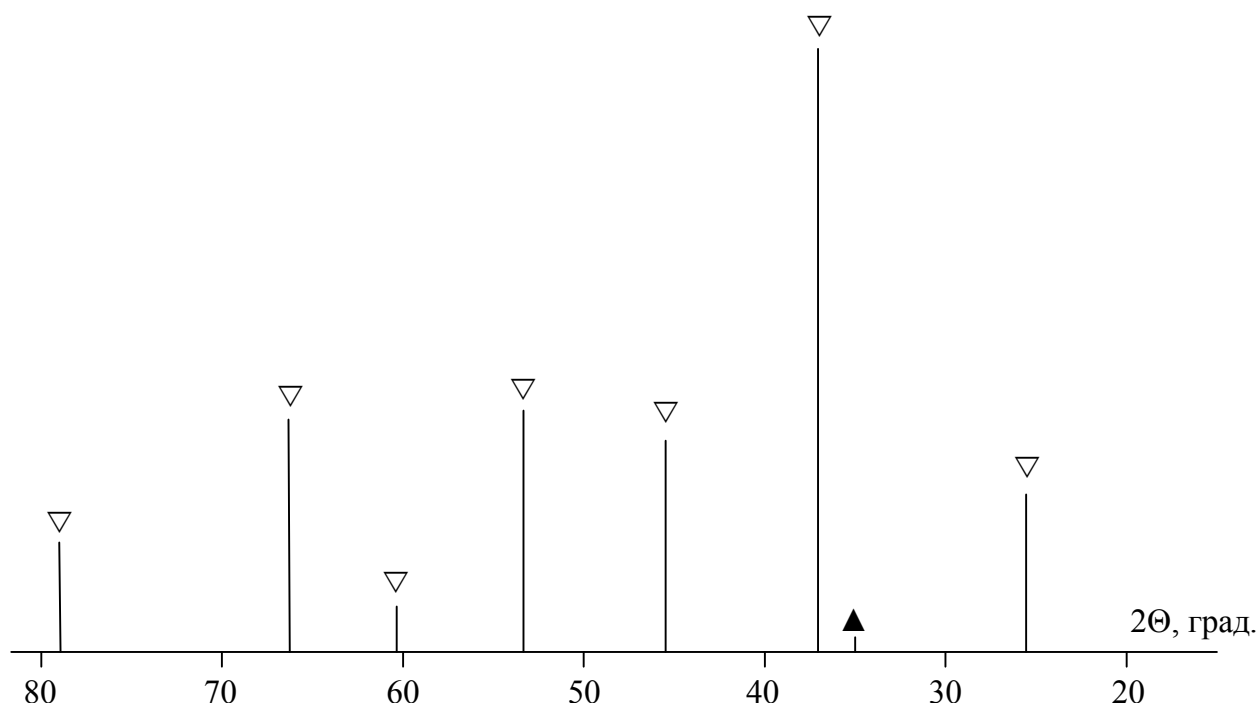


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма сегнетокерамического материала образца 24-1:

▽ – Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, ▲ – ZrO<sub>2</sub>.

На рентгенограммах обоих образцов четко фиксируются дифракционные максимумы основных фаз, а для образцов 24-1 (табл. 2), кроме твердого раствора (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub> – ( $d \cdot 10^{10} = 3,982; 2,822; 2,303; 2,002; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$ ) наблюдается и незначительный дифракционный максимум характерный для ZrO<sub>2</sub> – ( $d \cdot 10^{10} = 2,985$ ), ориентировочное количество свободного ZrO<sub>2</sub> около 1,5 – 2 %, что свидетельствует о малой растворимости ZrO<sub>2</sub> в твердом растворе (Ba<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub> при выбранных технологических параметрах синтеза.

Таким образом, в результате проведенных исследований, были разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO<sub>2</sub>, обладающие большой диэлектрической проницаемостью,

высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

**Список литературы:** 1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Кратник Н.Н., Посыков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.: «Наука», 1971. – 476 с. 2. Резинкин О.Л., Вытришко В.В. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42. 3. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Васютин Ф.А., Лисачук Г.В., Прокурня Е.М., Леденев В.В. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO<sub>2</sub>. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 4. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Резинкин О.Л., Нагорный А.О. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO<sub>2</sub>. // Вісник НТУ «ХП». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 76 - 82. 5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 6. Kuo-Liang Ying, Tsung-Eong Hsieh. Sintering behavior, microstructure, and dielectric properties of nano-Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47, № 10. – P. 7947 – 7952. 7. Tsurumi T., J. Li, Hoshina T., Kakemoto H., Nakada M., Akedo J. Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO<sub>3</sub> – based perovskite dielectrics // Applied Physics. – Letters 91. – 2007. – 182905 с.

*Поступила в редколлегию 20.11.08.*