

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

05;12

Журнал технической физики, т. 63, в. 7, 1993

© 1993 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОБАВОК  $A^{2+}B^{4+}O_3$  ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
КОНДЕНСАТОРНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

А.А.Боков, Л.А.Шнак, И.П.Раевский

Одной из основных областей применения оксидных сегнетоэлектриков является конденсаторостроение. При разработке конденсаторных материалов необходимо получить высокие значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , сместить максимум  $\epsilon(T)$  в область комнатных температур и добиться как можно более сильного его размытия [1,2]. Это обычно достигается путем использования двух- и более компонентных систем твердых растворов (ТР). В последние годы как альтернатива традиционно используемым для изготовления низкочастотных конденсаторных материалов с высокой  $\epsilon$  твердым растворам титана бария, предложено большое количество материалов на основе свинецсодержащих оксидов семейства перовскита (ОСП) [1,2]. Однако закономерности изменения свойств ТР на основе свинецсодержащих ОСП, особенно тройных оксидов типа  $Pb(B'_n B''_m)_3O_3$ , изучены сравнительно слабо, что делает актуальными исследования в этой области.

В данной работе исследуется влияние добавок соединений типа  $A^{2+}B^{4+}O_3$  на диэлектрические свойства тройного ОСП феррониобата свинца (ФНС)  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ , являющегося благодаря высоким значениям  $\epsilon_m$  одним из наиболее перспективных сегнетоэлектриков для использования в качестве основы конденсаторных материалов [2].

Сегнетопараэлектрический фазовый переход в ФНС расположен в области  $T_c = 100^\circ C$  и слабо размыт, поэтому необходимо вводить добавки, понижающие  $T_c$  и разрывающие максимум  $\epsilon$ .

Анализ большого числа публикаций по свойствам свинецсодержащих сегнетоэлектрических ТР и индивидуальных соединений показал [3], что наиболее высокими максимальными значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$ , характеризуются те из них, которые имеют  $T_c$  в районе  $100^\circ C$ , т.е. в той же области температур, где имеет место фазовый переход в ФНС. Поэтому трудно ожидать, что какие-либо добавки, существенно изменяющие  $T_c$  ФНС, увеличат значения  $\epsilon_m$ . Необходимо, однако, стремиться к тому, чтобы подавление  $\epsilon_m$  было как можно менее сильным.

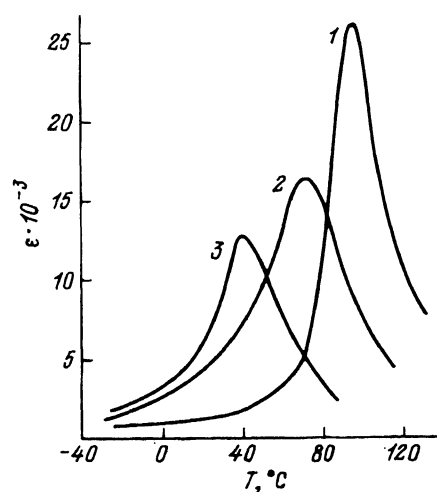


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики различного состава при частоте 1кГц.

- 1 —  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ,  
 2 —  $0.94\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - 0.06\text{PbGeO}_3$ ,  
 3 —  $0.94\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}) - 0.06\text{CaTiO}_3$ .

В качестве объектов исследования были выбраны двойные системы ТР  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  с соединениями  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ , где А—Са, Sr, Pb, Ва; В—(Fe, Nb), Ti, Sn, Hf, Zr, Ge, Се, включающими сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики и параэлектрики. Некоторые из указанных компонентов  $\text{ABO}_3$  не существуют в качестве индивидуальных соединений со структурой перовскита, однако в небольших концентрациях образуют ТР с ФНС.

Керамические образцы ТР получали по обычной керамической технологии однократным обжигом смеси исходных оксидов и карбонатов при  $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Для улучшения спекания и снижения диэлектрических потерь [4] в шихту добавляли 1 мас.%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Диэлектрические свойства образцов в виде дисков диаметром около 10 мм и толщиной 1 мм с электродами из вожженной серебряной пасты исследовали на частоте 1 кГц.

На температурных зависимостях  $\epsilon$  всех исследованных ТР наблюдались размытый максимум, температура  $T_m$  которого соответствовала переходу из сегнето- в параэлектрическую фазу. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные зависимости  $\epsilon(T)$  некоторых ТР. Для керамики ФНС без добавок ( $x = 0$ )  $T_m = 95^\circ\text{C}$ , а  $\epsilon_m = 27500$ . Величины  $T_m$  и  $\epsilon_m$  для остальных исследованных составов приведены в таблице.

Для того чтобы сопоставить возможности использования различных оксидов  $\text{ABO}_3$  в качестве добавок в конденсаторную керамику на основе ФНС, введем параметр

$$\beta(x) = \frac{\epsilon_m(0) - \epsilon_m(x)}{T_m(0) - T_m(x)},$$

представляющий собой среднее изменение  $\epsilon_m$  при изменении  $T_m$  твердого раствора на один градус. Чем меньше по абсолютной величине значение  $\beta$ , тем более подходящей является добавка для использования в целях смещения  $T_m$ .

Температурную стабильность конденсаторных материалов характеризуют обычно величиной относительного изменения  $\epsilon$  в интервале рабочих температур (например,  $-60\text{--}+60^\circ\text{C}$ ). Минимизации этой величины добиваются, варьируя путем введения добавок как  $T_m$ , так и степень

Характеристики твердых растворов  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{ABO}_3$ 

ABO <sub>3</sub>	T <sub>m</sub> , °C		ε <sub>m</sub>		β, (°C) <sup>-1</sup>	
	x = 0.03	x = 0.06	x = 0.03	x = 0.06	x = 0.03	x = 0.06
Ca(Fe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	52	14	12700	6700	320	244
CaTiO <sub>3</sub>	68	40	19100	12900	274	247
CaSnO <sub>3</sub>	42	25	20500	8200	113	261
CaHfO <sub>3</sub>	17	53	15050	10800	147	373
CaZrO <sub>3</sub>	64	21	16800	2800	313	320
CaGeO <sub>3</sub>	56	17	19600	13600	177	165
CaCeO <sub>3</sub>	42	8	14800	8500	220	207
Sr(Fe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	53	13	14500	7200	285	235
SrTiO <sub>3</sub>	61	29	23000	19300	103	109
SrSnO <sub>3</sub>	46	-5	20100	14550	130	120
SrHfO <sub>3</sub>	18	8	13700	11400	166	174
SrZrO <sub>3</sub>	50	30	9900	9150	367	267
SrGeO <sub>3</sub>	51	9	20400	15100	139	132
SrCeO <sub>3</sub>	48	4	17500	9000	191	192
PbTiO <sub>3</sub>	110	125	27000	26300	33	-66
PbSnO <sub>3</sub>	75	54	22900	16900	180	234
PbHfO <sub>3</sub>	105	114	17400	8250	-910	-961
PbZrO <sub>3</sub>	106	115	22300	16800	-382	-485
PbGeO <sub>3</sub>	82	72	19000	16500	577	435
PbCeO <sub>3</sub>	77	73	20200	17100	350	427
Ba(Fe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	53	12	12700	5450	328	253
BaTiO <sub>3</sub>	70	53	22600	18600	170	158
BaSnO <sub>3</sub>	47	28	19100	14300	154	182
BaHfO <sub>3</sub>	60	23	13700	7400	365	265
BaZrO <sub>3</sub>	64	35	16700	11500	316	250
BaGeO <sub>3</sub>	54	15	14200	8300	300	228
BaCeO <sub>3</sub>	51	13	18100	11150	191	187

размытия максимума  $\varepsilon(T)$  [1]. Задача данного исследования состояла, однако, в том, чтобы сравнить влияние различных добавок ABO<sub>3</sub> на размытие фазового перехода в ФНС, т.е. необходимо сопоставить температурную стабильность ТР с одинаковыми значениями  $x$ . Поэтому для сравнительной оценки температурной стабильности ТР мы рассматривали температурный интервал  $(T_m - \Delta T_1, T_m + \Delta T_2)$ , выбранный таким образом, чтобы величина  $\varepsilon$  на его границах была одной и той же (обозначим ее  $\varepsilon'$ ).

Величина  $\Delta T_1 + \Delta T_2$  выбиралась равной 60° С. Такой температурный интервал является достаточно широким для того, чтобы проявились эффекты размытия максимума  $\varepsilon(T)$  и, в то же время, достаточно малым, чтобы пренебречь изменениями вида  $\varepsilon(T)$  за счет роста проводимости и температурой. В качестве меры стабильности использовался параметр

$$\delta = \frac{(\varepsilon_m - \varepsilon')}{\varepsilon_m}$$

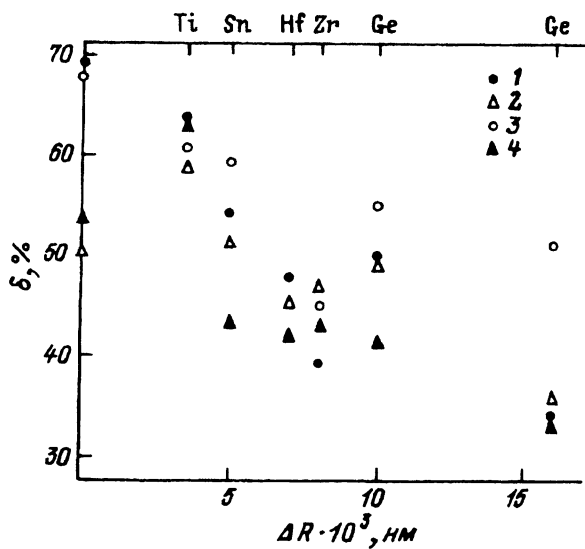


Рис. 2. Связь между температурной стабильностью диэлектрической проницаемости  $\delta$  и величиной  $\Delta R = |R_{Nb} - R_B|$  в твердых растворах  $0.94Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3 - 0.06ABO_3$

Модифицирующие катионы A: 1 — Ca, 2 — Sr, 3 — Pb, 4 — Ba. Модифицирующие катионы B указаны на верхней шкале.

При увеличении содержания второго компонента максимум становится, как правило, более сглаженным. Величины  $\delta$ , рассчитанные для различных составов с  $x = 0.06$ , приведены на рис. 2. Данные для ТР системы  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3 - PbHfO_3$  исключены из рассмотрения, поскольку полученные нами образцы имели слишком высокую сквозную проводимость.

Анализ данных таблицы и рис. 2 показывают отсутствие корреляций между значениями  $\beta$  и  $\delta$  ТР на основе ФНС и типом электрического упорядочения вторых компонентов (сегнето-, антисегнето-, параэлектрики). В то же время было установлено, что для различных ТР  $(1-x)PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3 - xA^{2+}B^{4+}O_3$ , имеющих одинаковую концентрацию  $x$ , температурная стабильность  $\varepsilon$  увеличивается (т.е.  $\delta$  уменьшается) при увеличении  $\Delta R = |R_{Nb} - R_B|$  (рис. 2), где  $R_{Nb}$  и  $R_B$  — ионные радиусы  $Nb^{5+}$  и катиона  $B^{4+}$  добавки  $A^{2+}B^{4+}O_3$  соответственно (использовалась система ионных радиусов Шеннона [5]). Отметим, что такая корреляция между температурной стабильностью  $\varepsilon$  (степенью размытия максимума  $\varepsilon$ ) и  $\Delta R$  предсказываются моделью размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов, предложенной недавно одним из авторов [6].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что двойные системы ТР  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3 - A^{2+}B^{4+}O_3$  уступают по величине  $\varepsilon_m$  и степени размытия максимума  $\varepsilon(T)$  двойным и тройным системам ТР на основе ФНС с добавками сложных перовскитов типа  $Pb(B'_n B''_m)O_3$  [2]. Однако соединения  $A^{2+}B^{4+}O_3$  могут быть использованы в качестве компонентов, смещающих  $T_m$  в более сложных системах ТР на основе ФНС. При этом следует выбирать оксиды с наименьшими значениями  $\beta$  и  $\delta$ . Поиск в других системах ТР корреляций между свойствами ТР и кристаллохимическими характеристиками компонентов, аналогичных установленным в настоящей работе, может оказаться весьма полезным для прогнозирования свойств конденсаторных материалов.

- [1] Исупов В.А., Байтамаев Б., Парфенова Н.Н., Смоленский Г.А. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 1962–1966.  
 [2] Shrout T.R., Dougherty J.P. // Proc. Symp. Ceram. Dielec. Compos. Proc. and Prop. Westerville (Ohio), 1990. P. 3–19.  
 [3] Исупов В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 7. С. 2205–2207.  
 [4] Дидковская О.С. // Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М., 1978. С. 140–143.  
 [5] Shannon R.D. // Acta Cryst. Vol. A32. N 1. P. 751.  
 [6] Vokov A.A. // Abstr 7<sup>th</sup> Europ. Meet Ferroelectricity. Dijon (France), 1991. P. 126.

Ростовский университет  
 Научно-исследовательский  
 институт физики

Поступило в Редакцию  
 3 июня 1992 г.

04:09  
 © 1993 г.

Журнал технической физики, т. 63, в. 7, 1993

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В ХОЛОДНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ ВО ВЛАЖНОМ ВОЗДУХЕ

*Е.Т.Протасевич*

В [1–3] установлено, что существует критическое значение влажности воздуха, при достижении которого образуется холодная неравновесная плазма (ХНП) с температурой электронов  $T_e \lesssim 2000$  К и поступательной температурой (температурой атомов водорода)  $T \sim 300$  К. При работе в импульсном режиме для такой плазмы характерно большое время распада, превышающее на несколько порядков время распада в сухом воздухе [4]. Причина этого явления до сих пор точно не установлена. Согласно [5], для случая, когда плазма является неидеальной, значение коэффициента ее рекомбинации сильно зависит от величины внутривлазменных электрических полей. При этом чем выше их напряженность, тем меньше значение коэффициента рекомбинации, и наоборот.

Цель данной работы — измерение электрических полей в плазме ВЧ разряда на основе использования спектральных линий атомарного водорода и поиск корреляции между увеличением напряженности этих полей и замедлением скорости распада ХНП.

Разряд исследовался в кварцевых трубках ( $d \sim 1.0$  и  $2.4$  см) по схеме, подробно описанной в [1–3]. Рабочее давление в системе составляло 25–900 Па и определялось преимущественно давлением водяного пара. При расстоянии между внешними кольцевыми электродами, равном 10 см, мощность, рассеиваемая в разряде на частоте 37 МГц, составляла  $\sim 100$  Вт. Охлаждение трубки — естественное, воздушное, режим разряда — проточный. Линии водорода серии Бальмера выделялись с помощью монохроматора МДР-4 с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм. Для повышения эффективности спектральных измерений служила дополнительная информация о форме спектральной линии  $H_\beta$ , полученная на интерферометре Фабри–Перо при изучении разряда во влажном воздухе в [1].