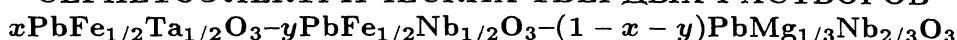


05;12

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



© В.Ю.Шонов, И.П.Раевский, А.А.Божов

Ростовский государственный университет,
 Научно-исследовательский институт физики,
 Ростов-на-Дону, Россия
 (Поступило в Редакцию 21 декабря 1994 г.)

Исследованы диэлектрические и электрострикционные свойства керамики твердых растворов $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3 - y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - (1 - x - y)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Установлена возможность получения у составов этой системы высоких значений диэлектрической проницаемости ϵ (до 30 000), удельного сопротивления ρ (более $3 \cdot 10^{12}$ Ом · см) и электрострикционного коэффициента (M_{11} до $8 \cdot 10^{-16}$ м² · В²).

Тройные оксиды семейства перовскита с общей формулой $\text{PbV}'_x\text{V}''_{1-x}\text{O}_3$ представляют большой практический интерес в связи с тем, что обладают высокими электрооптическими, стрикционными и диэлектрическими свойствами. Требования технического прогресса к разработке новых материалов сводятся в конечном счете к повышению их удельных характеристик и удешевлению производства. Так, в конденсаторостроении разработка новых материалов ведется по пути получения более высокой диэлектрической проницаемости и использования более низких температур синтеза. Анализ литературных данных показывает, что основой для таких материалов могут служить перовскиты $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [1-5]. В настоящее время исследовано большое количество твердых растворов (ТР) на основе $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [1-3] и установлено, что некоторые из них, например $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ [2], являются перспективными для практического использования. Однако они, как правило, спекаются при относительно высоких температурах и, кроме того, имеют узкий интервал температур обжига. Введение в такие материалы добавок, снижающих температуру спекания, приводит к сильному уменьшению диэлектрической проницаемости [2]. Материалы на основе $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ обладают высокой диэлектрической проницаемостью и значительно более низкой температурой спекания. В то же время они характеризуются относительно высокой электропроводностью и соответственно низкой электрической прочностью [4,5].

В данной работе исследуются свойства твердых растворов тройной системы $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3 - y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - (1 - x - y)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, которые, как будет показано ниже, свободны от некоторых из указанных недостатков.

Поликристаллические образцы ТР получали путем однократно-го обжига шихты при температуре 1100–1180°C в течение 1–3 ч. Шихта представляла собой смесь оксидов Fe_2O_3 , PbO , MgO , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 (чистоты “ос. ч.”, “ч. д. а.” или “ч”, взятых в стехиометрическом соотношении), в которую сверх стехиометрии вводилась добавка (0.5–15 мол.%) Li_2CO_3 . После перемешивания шихты прессовались образцы в виде дисков диаметром 10–15 мм и толщиной 1–2 мм с использованием поливинилового спирта при давлении $(3-4) \cdot 10^7$ Па. Спекание образцов проводилось в закрытом алуновом тигле с использованием в качестве атмосферообразующей засыпки порошка $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Электроды на образцы наносились путем вжигания серебряной пасты.

Исследования диэлектрических свойств осуществляли на частотах $f = 1.6$ кГц с помощью полуавтоматического моста TESLA BM-484 и $f = 50$ Гц с помощью моста P5026. Электрическая прочность и удельное сопротивление образцов исследовались в соответствии с методикой [6]. Измерение деформации керамик при изучении электрострикции проводилось тензометрическим методом на установке “Темп-1а” [7].

Использованная технология позволила получить непрерывный ряд ТР, однако для конденсаторных материалов оптимальными являются лишь те ТР, средняя температура Кюри которых лежит в интервале 14–18°C. Эти составы имеют низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь при 20°C (менее 1.5%, $f = 1.6$ кГц) и минимальный уход емкости на краях рабочего диапазона $-60 - +80$ °C с учетом того, что низкотемпературный склон максимума $\varepsilon(T)$ имеет большую крутизну, чем высокотемпературный.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ε и $\text{tg } \delta$ материала $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3 - 0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - 0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и индивидуальных соединений $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Оказалось, что применение оксидов марок “ч” или “ч. д. а” вместо “ос. ч” при синтезе образцов ТР понижает диэлектрическую проницаемость лишь на 4–6%, в то время как другие диэлектрические характеристики (тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, удельное сопротивление ρ и электрическая прочность) при этом практически не изменяются. На рис. 2 показаны концентрационные зависимости максимального значения диэлектрической проницаемости ε_{max} , ρ , напряженности пробивного поля E_{br} для конденсаторных материалов, имеющих $T_c = 16$ °C. Величина E_{br} существенно зависит от удельного сопротивления ρ (рис. 3), которое определяется содержанием $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ и Li_2CO_3 . Оптимальное значение x находится в пределах 10–13 мол.%, а добавки Li_2CO_3 — 2–6 мол.%. Повышение ρ ТР при использовании добавки Li_2CO_3 связано с тем, что одновалентный литий, по-видимому, образует в запрещенной зоне акцепторные уровни, компенсирующие высокую проводимость n -типа Fe-содержащих материалов [5]. Полученные ТР наряду с высокими значениями ε в максимуме зависимости $\varepsilon(T)$ ($\sim 30\,000$) обладают и сильным температурным размытием $\varepsilon(T)$, что позволяет им входить по температурной стабильности в конденсаторную группу Н90 ($\varepsilon \cdot 100\% / \varepsilon_{20^\circ} \leq 80\%$). Исследуемая керамика

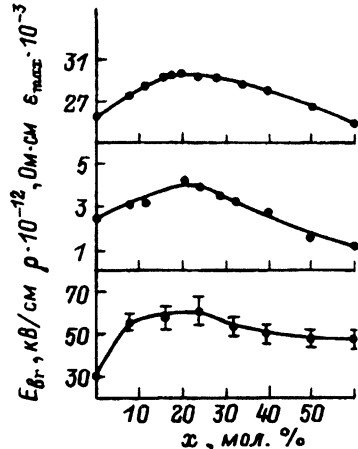
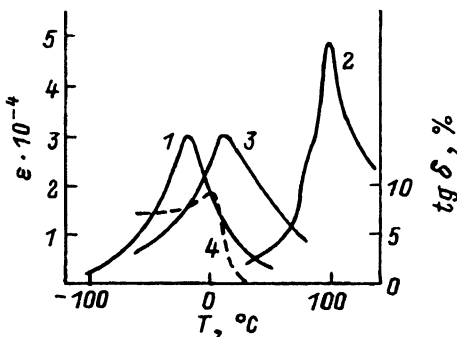


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ соединений $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и твердого раствора $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. 1 — ϵ $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, 2 — ϵ $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, 3 — ϵ ТР $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, 4 — $\text{tg } \delta$ ТР $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; частота измерительного поля 1.6 кГц.

Рис. 2. Концентрационные зависимости максимума диэлектрической проницаемости ϵ_{max} , удельного сопротивления ρ и напряженности пробивного поля E_{br} твердых растворов $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Температура Кюри ТР $T_C = 16^\circ\text{C}$ ($f = 1.6$ кГц), ρ и E_{br} ТР измерялись при 20°C .

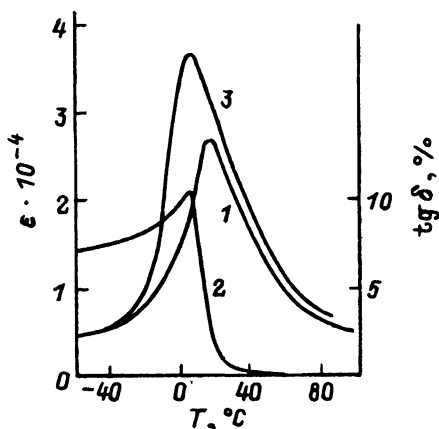
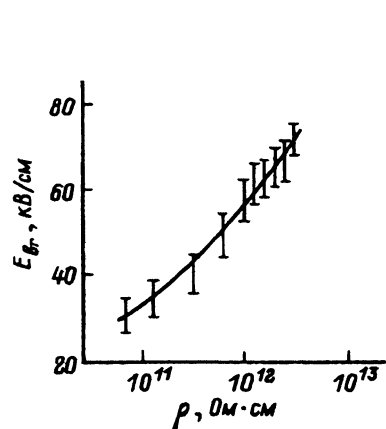


Рис. 3. Зависимости напряженности пробивного поля E_{br} от величины удельного сопротивления ТР $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Сегнетоэлектрическая точка Кюри ТР $T_C = 16^\circ\text{C}$.

Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ твердого раствора $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

1 — ϵ при $f = 1.6$ кГц, $E = 3$ В/см; 2 — $\text{tg } \delta$ при $f = 1.6$ кГц, $E = 3$ В/см; 3 — ϵ при $f = 50$ Гц, $E = 2.2$ кВ/см.

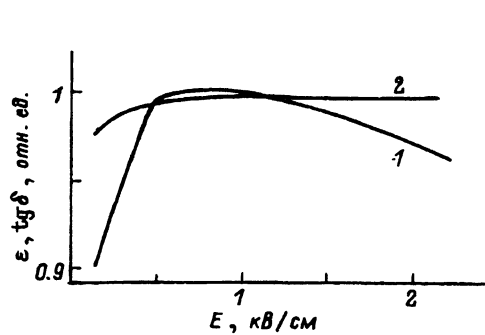


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ твердого раствора $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ от напряженности измерительного поля E .

1 — ϵ , 2 — $\text{tg } \delta$; частота измерительного поля $f = 50$ Гц.

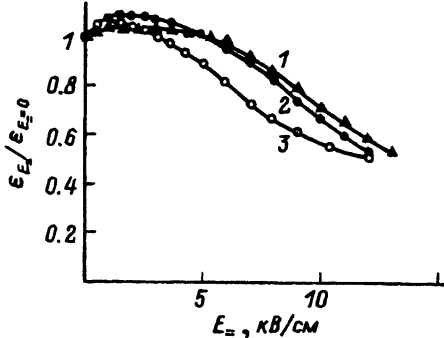


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon E/\epsilon E=0$ керамических твердых растворов $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ от напряженности смещающего поля $E=$.

1 — ТР $0.21\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.79\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, 2 — ТР $0.08\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.22\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.7\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, 3 — ТР $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.25\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.51\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Температура Кюри ТР $T_C = 15^\circ\text{C}$, частота измерительного поля $f = 1.6$ кГц.

обладает характерной для соединений с размытым фазовым переходом температурной зависимостью величины и положения пика диэлектрической проницаемости от частоты измерительного поля f . При этом с понижением частоты f максимальные значения ϵ_{max} и $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ увеличиваются и сдвигаются в сторону низких температур (рис. 4). Исследования зависимостей $\epsilon(T)$, $\text{tg } \delta(T)$ от величины измерительного переменного поля E ($f = 50$ Гц) не выявили существенных изменений ϵ_{max} и $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в диапазоне 10–250 В/мм (рис. 5).

Изменение величины диэлектрической проницаемости материалов различного состава при комнатной температуре от напряженности приложенного постоянного поля $E=$ показано на рис. 6. Увеличение напряженности поля $E=$ сначала приводит к росту диэлектрической проницаемости образцов, затем к снижению, что характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом 1.

Высокие значения ϵ_{max} и сильное размытие фазового перехода позволили предположить наличие у ТР исследованной системы высоких электрострикционных свойств. Действительно, для ТР состава $0.24\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-0.27\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-0.49\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ измеренное нами значение электрострикционного коэффициента M_{11} лежало в пределах $4-8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-2}$, что сравнимо с характеристиками лучших известных электрострикционных материалов [8].

Итак, твердые растворы тройной системы $x\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3-y\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-(1-x-y)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ могут стать перспективной основой для разработки новых конденсаторных (в том числе высоковольтных) и электрострикционных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 30\,000$ при 20°C), основным преимуществом которых является возможность использования при их получении реактивов низкой чистоты и технологии одностадийного обжига шихты.

- [1] *Shrout T.R., Dougherty J.P.* // *Ceram. Diel. Compos. Proc. Symp. Westerville (Ohio)*, 1990. P. 3–19.
 - [2] *Рубинштейн О.В., Исупов В.А., Ротенберг Б.А.* и др. // *Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты*. 1988. № 2(71). С. 3–6.
 - [3] *Исупов В.А., Рубинштейн О.В., Ротенберг Б.А., Емельянов Н.А.* // *Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты*. 1988. № 4(73). С. 3–6.
 - [4] *Дидковская О.С.* // *Сегнето- и пьезоматериалы и их применение*. М., 1978. С. 140–143.
 - [5] *Rayevsky I.P., Vokov A.A., Shonov V.Y., Malitskaya M.A.* // *Proc. Intern. Conf. "Electron ceram. production, properties"*.
 - [6] *Эпштейн С.А.* Измерение характеристик конденсаторов. Л.: Энергия, 1971. 220 с.
 - [7] *Панич А.Е., Куприянов М.Ф.* Физика и технология сегнетокерамики. Ростов-на-Дону, 1989. 177 с.
 - [8] *Зайцева М.П., Кокорин Ю.И., Сандлер Ю.М.* и др. Нелинейное электромеханические свойства ацентричных кристаллов / Под ред. К.С. Александрова. Новосибирск: Наука, 1986. 177 с.
-