

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ

*Е. М. Панченко, Ю. И. Гольцов, В. А. Загоруйко,
А. С. Богатин, Ю. А. Трусов*

Исследованы электретные свойства композиционных материалов из титаната кальция и стекла. Установлено, что в процессе обжига композитов стеклофаза избирательно растворяет компоненты поликристаллического материала, что приводит к возникновению дополнительных глубоких центров захвата носителей заряда. Значительное усиление электретного эффекта в композитах по сравнению с немодифицированной керамикой связывается с появлением таких центров.

Электрические аналоги постоянных магнитов — электреты находят широкое применение в технике в качестве различного рода электроакустических преобразователей и датчиков параметров движения [1-4]. Исследование физических свойств электретов направлено на установление связи между электретными зарядами и дефектной структурой твердого тела [5]. Электреты из диэлектриков кислородно-октаэдрического типа обладают по сравнению с полимерными электретами большей стабильностью заряда к воздействиям повышенной температуры и проникающей радиации [1]. Это обстоятельство открывает возможность для применения таких электретов в качестве дозиметров [4]. Поэтому поиску новых эффективных электретных материалов из диэлектриков кислородно-октаэдрического типа уделяется внимание [6-8]. Однако существенными недостатками неорганических электретов остаются невысокие значения электретной разности потенциалов V_e и времени релаксации τ электретного состояния (ЭС).

В формировании стабильного ЭС определяющая роль принадлежит глубоким центрам захвата носителей заряда. Гетерогенность материала является одной из причин, приводящих к появлению таких центров [1]. Степень гетерогенности в керамиках регулировать трудно. Одним из возможных путей регулирования степени гетерогенности структуры является создание композитов из поликристаллического материала и стекла.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей существования ЭС в композитах из поликристаллических диэлектриков кислородно-октаэдрического типа и стекла. Наилучшими параметрами ЭС (V_e , τ) среди указанных диэлектриков обладают электреты из титаната кальция [1, 9, 10]. Поэтому титанат кальция и был выбран нами в качестве поликристаллической фазы композита. Так как для модифицирования титансодержащих материалов обычно применяют свинецсодержащие стекла [11], то в качестве стеклофазы композита было выбрано свинцовооборотное стекло состава (мол.%) $39\text{PbO} + 15\text{Al}_2\text{O}_3 + 46\text{B}_2\text{O}_3$ (С1). Для выяснения влияния катионного обмена между поликристаллической и стеклообразной фазами в процессе обжига композита на его электретные свойства также было использовано кальцийалюмооборотное стекло состава (мол.%) $28\text{CaO} + 14\text{Al}_2\text{O}_3 + 58\text{B}_2\text{O}_3$ (С2). Титанат кальция синтезировали методом твердофазовых реакций. Стекла получали сплавлением соответствующих оксидов в платиновых тиглях. Затем их измельчали и сме-

Таблица 1

Зависимость V_e композитов от времени хранения

Состав композита (масс. %)			ϵ при 300 К	$V_e, В$			
CaTiO ₃	Стекло С1	Стекло С2		Время после поляризации			
				$1.8 \cdot 10^3$ с	$1.0 \cdot 10^2$ с	$9.5 \cdot 10^1$ с	$1.2 \cdot 10^4$ с
100	—	—	150	255	305	273	242
99	1	—	183	0	0	0	0
98	2	—	168	50	0	0	0
95	5	—	149	0	0	0	0
99	—	1	156	404	326	282	275
98	—	2	147	495	570	567	528
95	—	5	126	413	535	504	437
—	—	100	7	406	242	0	0

шивали с порошком титаната кальция. Концентрации вводимой стеклофазы в композите приведены в табл. 1.

Из полученных смесей порошков отпрессовывались заготовки в виде дисков. Обжиг заготовок проводился при температуре 1600—1620 К. После обжига образцы шлифовались до следующих размеров: диаметр 9 мм, толщина 0.9 мм. Изменения в элементном составе стеклофазы в процессе обжига были исследованы с помощью рентгеновского микроанализатора «Cameca». Для этого в расплавах стекол С1 и С2 в течение $6 \cdot 10^2$ с выдерживали керамику титаната кальция и после остывания стекол проводился их элементный анализ. В стекле С1 после проведения опыта было обнаружено присутствие ионов титана и кальция, причем их концентрация была примерно одинаковой и составляла около 4 масс. %. В стекле С2 также было обнаружено присутствие ионов титана (около 2 масс. %). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе обжига композитов из титаната кальция в расплав стекла в обоих случаях переходят ионы титана. В свинецсодержащем стекле дополнительно происходит катионный обмен между подрешеткой кальция и стеклофазой. При этом на границах раздела фаз образуются твердые растворы типа $(Ca_{1-x}Pb_x)TiO_3$, что подтверждается возрастанием диэлектрической проницаемости ϵ композитов (табл. 1). На возможность образования твердых растворов в композите на основе титаната кальция указывалось в работе [11].

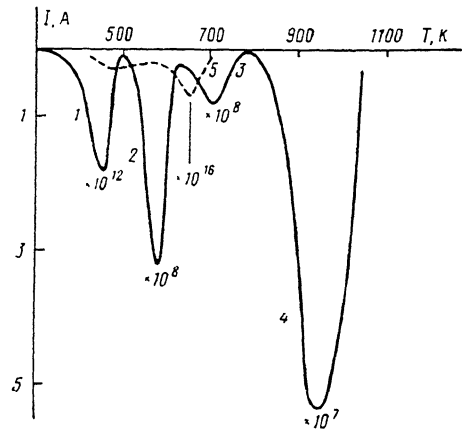
ЭС в композитах получали поляризацией образцов при температуре 420 К в постоянном электрическом поле напряженностью $1.4 \cdot 10^6$ В·м⁻¹ (использовались накладные металлические электроды). V_e определяли по компенсационной методике с помощью виброзонда [1]. Зависимость V_e от времени хранения при комнатной температуре полученных электретов и стабильность V_e зависят от состава стеклофазы: введение стеклофазы С2 повышает величину и стабильность V_e , введение стеклофазы С1, наоборот, приводит к резкому ухудшению электретных свойств титаната кальция (табл. 1). По-видимому, образование свинецсодержащих твердых растворов на границах зерен препятствует возникновению ЭС в композитах на основе титаната кальция. Дальнейшие исследования проводились на композитах, содержащих в своем составе стекло С2.

Таблица 2

Расчетные значения параметров фаз матричной системы на основе титаната кальция

Состав композита (масс. %)		$\rho_k, Ом \cdot м$	$\rho_{II}, Ом \cdot м$	ϵ_k	ϵ_{II}	$\frac{\rho_k \epsilon_k}{\rho_{II} \epsilon_{II}}$	$\epsilon_{медл}$	$\frac{\epsilon_{медл}}{\epsilon}$
CaTiO ₃	стекло С2							
100	—	$2.07 \cdot 10^8$	$6.35 \cdot 10^6$	184	8.5	700	980	0.73
99	1	$2.58 \cdot 10^7$	$9.06 \cdot 10^8$	247	5	1.4	1420	0.76
98	2	$8.38 \cdot 10^7$	$4.72 \cdot 10^8$	120	3	7.1	340	0.67
95	5	$3.23 \cdot 10^8$	$1.16 \cdot 10^9$	75	3	6.9	155	0.57

Расчет усредненной диэлектрической проницаемости матричной системы по формуле Оделевского [12], основанный на предположении о неизменности значений ϵ исходных компонентов, приводит к значениям, резко отличающимся от измеренных экспериментальным путем. При переходе от керамики без добавок стекла к композитам меняется соотношение параметров кристаллитов и прослойки, что изменяет условия для протекания электрических процессов в веществе. Однако измерить отдельно параметры кристаллитов и прослойки в композите не представляется возможным. Их можно определить путем решения обратной задачи теории электрических свойств гетерогенных систем: по известным параметрам матричной системы определить параметры ее фаз. Методика оценки параметров фаз композитов приведена в работе [13]. В табл. 2 представлены параметры, характеризующие электрические свойства фаз матричной системы после спекания. Из анализа табл. 2 видно, что в результате введения стекла удельное сопротивление прослойки ρ_n повышается, а удельное сопротивление кристаллитов понижается. Диэлектрическая проницаемость прослойки ϵ_n снижается. Отношение $\rho_n \epsilon_n / \rho_k \epsilon_k$, характеризующее соотношение максвелловских времен релаксации в кристаллитах и прослойке, резко уменьшилось. Но по-прежнему время диэлектрической релаксации в кристаллите больше, чем в прослойке, т. е. имеет место междуслойная кристаллитная электронная поляризация. Вклад медленных процессов поляризации в общую поляризацию композита ($\epsilon_{мед1} / \epsilon$, где $\epsilon_{мед1}$ — диэлектрическая проницаемость системы, полученная экстраполяцией в область инфранизких частот) также уменьшается с ростом концентрации стекла. Таким образом, в композитах на основе титаната кальция междуслойные процессы поляризации развиваются слабее, чем в керамике без добавок стекла. Время релаксации междуслойной поляризации можно определить по схеме двухслойного диэлектрика [14]



Типичная спектрограмма токов ТСД композитов на основе титаната кальция.

Время релаксации междуслойной поляризации можно определить по схеме двухслойного диэлектрика [14]

$$\tau = \epsilon_0 (d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1) / (d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1),$$

где d , ϵ , γ — линейные размеры, диэлектрическая проницаемость и проводимость фаз системы соответственно.

Предполагая модель матричной системы в виде кубических кристаллитов, равномерно окруженных прослойкой, это выражение можно преобразовать к виду

$$\tau = \epsilon_0 (\epsilon_2 + \eta \epsilon_1 / 3) / (\gamma_2 + \eta \gamma_1 / 3),$$

где η — объемная концентрация стеклофазы, индексы 1 относятся к кристаллитам, индексы 2 — к стеклофазе.

Используя найденные параметры фаз композита (табл. 2), можно оценить время максвелл-вагнеровской поляризации. Например, для композита, содержащего 5 масс. % (7.9 объемн. %) стекла С2, при температуре 570 К оно составило $4.7 \cdot 10^{-2}$ с, в то время как время релаксации ЭС при этой же температуре было около $6 \cdot 10^2$ с. Это указывает на отличие в исследуемом веществе природы электретного эффекта от рассмотренной междуслойной поляризации, определяемой электронными проводимостями кристаллитов и прослойки.

Для определения энергетических характеристик параметров центров захвата носителей заряда, ответственных за существование электретного заряда в композиционных материалах, были проведены исследования токов термостимулированной деполяризации (ТСД). Токи ТСД регистрировались в режиме короткого замыкания со скоростью линейного нагрева $0.1 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ [15]. Типичные

спектрограммы токов ТСД керамики титаната кальция, стекла и композитов представлены на рисунке. Максимум тока ТСД в районе 900 К (4) присутствует только в спектрограммах композитов. В спектрограммах немодифицированной керамики титаната кальция присутствуют только максимумы тока (1—3). Спектрограмма стекла С2 (штриховая линия) имеет единственный максимум в районе 650 К (5). Полученные результаты свидетельствуют о формировании в композитах новых центров захвата носителей заряда. Варьированием режимов поляризации определена природа максимумов токов ТСД, присутствующих в спектрограмме (см. рисунок). Появление максимума тока в спектрограмме ТСД при температуре около 450 К вызвано разрушением квазидипольной поляризации. Энергия активации этого поляризационного процесса, определенная методом Гарлика—Гибсона, составляла 0.65 ± 0.05 эВ. Максимум тока ТСД при температуре 580 К обусловлен разрушением миграционной поляризации (энергия активации 1.27 ± 0.05 эВ). Максимумы тока при температурах 700 и 950 К связаны с разрушением электронной объемно-зарядовой поляризацией (энергии активации 1.70 ± 0.05 и 2.1 ± 0.1 эВ соответственно).

Таким образом, введение стеклофазы в керамику титаната кальция позволило повысить V_e в два раза. Время релаксации электретного состояния возросло в три раза. Такое значительное улучшение параметров электретов из титаната кальция открывает возможность для их использования в качестве различного рода электроакустических преобразователей. Стеклофаза, находящаяся при обжиге композитов в вязко-текущем состоянии, избирательно растворяет компоненты кристаллического материала и приводит к возникновению дополнительных глубоких центров захвата носителей заряда. Значительное усиление электретного эффекта в композитах связано с появлением таких центров.

Список литературы

- [1] Губкин А. Н. Электреты. М.: Наука, 1978. 190 с.
- [2] Луцейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976. 224 с.
- [3] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
- [4] Ouler Y. // J. Electrostatics. 1976. Vol. 2. N 1. P. 1—40.
- [5] Губкин А. Н. // Электрическая релаксация и электретный эффект в твердых диэлектриках. Л., 1980. С. 44—49.
- [6] Патент Японии. № 56-42152. Способ получения термоэлектретов. РЖ Электроника. 1982. 8Г182П.
- [7] Патент ФРГ. № 1247401. Electretmikrophon und Verfahren zu dessen Montage. 1968.
- [8] Фесенко Е. Г., Разумовская О. Н., Панченко Е. М. п др. А. С. 975673. БИ. 1982. № 43.
- [9] Губкин А. Н. // Тр. МИЭМ. Материалы электронной техники. М., 1970. Вып. 8. С. 79—95.
- [10] Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. Л.: Энергия, 1976. Т. 3. 896 с.
- [11] Костомаров В. С., Журавлев Г. И., Алексеев В. П. // Тр. Ленинградского технологического института. Л., 1975. Вып. 1—2. С. 68—72.
- [12] Сканави Г. И. Физика диэлектриков. М.: ГТТИ, 1949. 500 с.
- [13] Prokoralo O. I., Bogatin A. S., Bogatina V. N., Tarasenko P. F. // Ferroelectrics. 1978. Vol. 18. N 1-4. P. 95—98.
- [14] Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
- [15] Гороховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука. 1981. 173 с.

Ростовский государственный университет
 Научно-исследовательский
 институт физики

Поступило в Редакцию
 10 января 1990 г.