

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **17877**

(13) **С1**

(46) **2013.12.30**

(51) МПК

*C 04B 35/468* (2006.01)

*H 01G 4/12* (2006.01)

(54) **КЕРАМИЧЕСКИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ**

(21) Номер заявки: а 20120420

(22) 2012.03.22

(43) 2013.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Хорт Александр Александрович; Дятлова Евгения Михайловна; Подболотов Кирилл Борисович; Таратын Игорь Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 683 С1, 1995.

US 4425556, 1984.

KR 960004394 В1, 1996.

JP 6-260022 А, 1994.

ВУ 13594 С1, 2010.

US 7521390 В2, 2009.

DE 10043196 А1, 2002.

SU 1752197 А3, 1992.

(57)

Керамический сегнетоэлектрический материал, содержащий титанат бария, отличающийся тем, что дополнительно содержит оксид меди и оксид лантана при следующем соотношении компонентов, мас. %:

|               |           |
|---------------|-----------|
| титанат бария | 74,2-94,1 |
| оксид меди    | 5,7-25,3  |
| оксид лантана | 0,1-0,6.  |

Изобретение относится к технологии производства керамических сегнетоэлектрических материалов и может быть использовано для получения диэлектрических материалов для многослойных конденсаторов и чувствительных элементов физических емкостных датчиков.

Известен состав сегнетоэлектрической керамики на основе титаната бария, который дополнительно содержит  $\text{LiNbO}_3$  в количестве, определяемом формулой  $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$  при  $0,01 < x < 0,20$  [1]. Данный материал обладает следующими свойствами: диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{25}^{\circ\text{C}}$ ) - 600-1950, диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta_{25}^{\circ\text{C}}$ ) - 1,8-2,5 %. Шихта, состоящая из смеси исходных компонентов  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , подвергается обжигу при температуре 1200-1500 °С в камере высокого давления под давлением 3-6 ГПа в течение 3-5 мин. После указанной выдержки камеру, содержащую продукт синтеза, охлаждают до комнатной температуры, затем снимают давление.

Недостатком известного сегнетоэлектрического материала являются относительно невысокие значения диэлектрической проницаемости, высокие значения диэлектрических потерь и сложность изготовления, требующая применение методов высокотемпературного спекания в камере высокого давления.

Известен керамический сегнетоэлектрический материал [2], содержащий исходные компоненты в следующем соотношении, мас. %: титанат бария - 94,58-97,08; оксид церия и оксид олова в мольном соотношении 1:1-1,51-2,44; оксид иттрия - 0,2-0,42; оксид меди - 0,17-0,29 и ниобат магния - 0,70-2,34. Керамический материал получают путем совместного мокрого помола шихты, составленной из исходных компонентов, при этом смесь оксидов церия и олова в мольном соотношении 1:1 готовят отдельно путем помола и смешения

## BY 17877 C1 2013.12.30

в вибрационной мельнице в водной среде. После смешения всех компонентов и введения в шихту связующего вещества (ПВА) формуют образцы и обжигают их при температуре 1240 °С (выдержка 2 ч).

Недостатком является невысокие значения диэлектрической проницаемости, которые составляют 1550-2530.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является керамический сегнетоэлектрический материал [3], применяемый для изготовления керамических низкочастотных конденсаторов. Шихта для изготовления сегнетоэлектрического материала содержит исходные компоненты при следующем их соотношении, мас. %: титанат бария - 92,38-94,78; пятиокись ниобия - 0,93-1,6; титанат висмута - 1,1-1,35; титанат свинца - 1,85-2,5; оксид цинка - 0,85-1,18; оксид бора - 0,3-0,5; карбонат марганца - 0,1-0,14; оксид кобальта - 0,19-0,35. Шихту получают совместным тонким помолом исходных компонентов. Затем из нее формуют заготовки, которые спекают при температуре 1140-1160 °С.

Недостатком известного сегнетоэлектрического материала является сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ ) - 2385-2470 и относительно высокие значения диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ ) - 1,4-1,75 %. Кроме того, в составе шихты присутствуют соединения свинца, обладающие склонностью к разложению и улетучиванию во время высокотемпературного синтеза, что представляет угрозу здоровью рабочего персонала.

Задачей заявляемого изобретения является получение керамического сегнетоэлектрического материала, обладающего повышенными значениями диэлектрической проницаемости при сохранении низких значений диэлектрических потерь, а также исключение из состава компонентов I и II класса опасности.

Решение поставленной задачи достигается тем, что керамический сегнетоэлектрический материал, включающий титанат бария, отличающийся тем, что дополнительно содержит оксид меди и оксид лантана при следующем соотношении компонентов, мас. %: титанат бария - 74,2-94,1; оксид меди - 5,7-25,3; оксид лантана - 0,1-0,6.

В качестве исходной шихты используется смесь порошков  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  при массовой доле, лежащей в указанных пределах. Исходные компоненты подвергают совместному тонкому помолу в шаровой мельнице, после чего в смесь порошков вводят связующее вещество (ПВА), формуют образцы и подвергают их обжигу в электрической печи при температуре 1250 °С.

Для измерения эксплуатационных характеристик на образцы образцов керамического материала наносились серебряные электроды и вжигались при температуре 600-800 °С в течение 1 ч на воздухе.

Использование в керамическом сегнетоэлектрическом материале в качестве модифицирующих компонентов оксидов меди и лантана приводит к образованию твердого раствора на основе титаната бария, при этом происходит искажение перовскитовой кристаллической решетки, обусловленное различием размеров ионов Ba и Cu, занимающих кубооктаэдрические позиции. Кроме того, ведение оксида меди обеспечивает формирование более плотной структуры керамического материала по причине активации механизмов жидкофазного переноса вещества во время спекания. В свою очередь ионы лантана препятствуют быстрому росту кристаллов сегнетоэлектрического материала, вследствие чего уменьшается количество доменов в объеме отдельных кристаллов, с одновременным ростом их количества в объеме образца. Сочетание вышеуказанных факторов обуславливает повышение значений диэлектрической проницаемости керамического материала. При содержании  $\text{CuO}$  менее 5,8 мас. % не наблюдается значительного повышения диэлектрической проницаемости по сравнению с чистым  $\text{BaTiO}_3$ , а при содержании оксида меди более 25,5 мас. % отмечается значительное увеличение диэлектрических потерь материала при небольшом снижении диэлектрической проницаемости.

Конкретные примеры составов и характеристики полученных из них сегнетоэлектрических материалов в сравнении с прототипом приведены в таблице.

# BY 17877 C1 2013.12.30

## Пример 1.

Сегнетоэлектрический керамический материал, полученный из шихты, включающей, мас. %: титанат бария - 94,1; оксид меди - 5,8 и оксид лантана - 0,1. Смесь компонентов подвергают совместному тонкому помолу, после чего увлажняют раствором органического связующего (ПВА) и из полученной массы с влажностью 8-10 %, методом полусухого прессования формируют изделия, сушат и обжигают их при температуре 1250 °С в электрической печи.

## Пример 2.

Шихту, содержащую, мас. %: титанат бария - 81,7; оксид меди - 18 и оксид лантана - 0,3 смешивают, измельчают и увлажняют раствором органического связующего до 8-10 %. Керамический материал получают аналогично примеру 1.

## Пример 3.

Шихту, включающую, мас. %: титанат бария - 74,2; оксид меди - 25,2 и оксид лантана - 0,6 смешивают, измельчают и увлажняют раствором органического связующего до 8-10 %. Керамический материал получают аналогично примеру 1.

## Составы и свойства заявляемого сегнетоэлектрического керамического материала

| Наименование компонентов и свойств                              | Составы шихтовых смесей и показатели свойств материала |      |      | Прототип [4] |
|---|--|------|------|--------------|
|   | 1  | 2    | 3    |              |
| Титанат бария   | 94,1   | 81,7 | 74,2 | 92,38-94,72  |
| Оксид меди  | 5,8  | 18   | 25,2 | -            |
| Оксид лантана   | 0,1  | 0,3  | 0,6  | -            |
| Пятиокись ниобия  | -  | -    | -    | 0,93-1,6     |
| Титанат висмута   | -  | -    | -    | 1,1-1,35     |
| Титанат свинца  | -  | -    | -    | 1,85-2,5     |
| Оксид цинка   | -  | -    | -    | 0,85-1,18    |
| Оксид бора  | -  | -    | -    | 0,3-0,5      |
| Карбонат марганца   | -  | -    | -    | 0,1-0,14     |
| Оксид кобальта  | -  | -    | -    | 0,19-0,35    |
| Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{25^\circ\text{C}}$     | 3180   | 3700 | 3660 | 2385-2470    |
| Диэлектрические потери $\text{tg}\delta_{25^\circ\text{C}}$ , % | 0,3  | 0,4  | 0,9  | 1,4-1,75     |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                                    | 5,55   | 5,65 | 5,65 | -            |
| Точка Кюри ( $T_c$ ), °С  | 125  | 130  | 127  | -            |

Сопоставительный анализ свойств образцов заявляемого и известного сегнетоэлектрических материалов показывает, что значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{25^\circ\text{C}}$ ) выше в 1,3-1,5 раза, а диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta_{25^\circ\text{C}}$ ) ниже в 1,5-5,8 раза по сравнению с прототипом.

Предлагаемый сегнетоэлектрический керамический материал может быть использован для изготовления многослойных керамических конденсаторов высокой емкости, а также для создания чувствительных элементов физических емкостных датчиков различного назначения.

## Источники информации:

1. BY 10086, МПК (2006) С 04В 35/462; Н 01L 41/18; Н 01G 4/12; Н 01G 3/12, 2007.
2. BY 13594, МПК (2009) С 04В 35/462; Н 01G 4/12, 2010.
3. BY 683, МПК (1994) С 04В 35/46, 1995 (прототип).