

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22906**

(13) **С1**

(46) **2020.04.30**

(51) МПК

С 04В 35/468 (2006.01)

Н 01G 4/12 (2006.01)

(54) **КЕРАМИЧЕСКИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ**

(21) Номер заявки: а 20150661

(22) 2015.12.24

(43) 2017.08.30

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

(72) Авторы: Хорт Александр Александрович; Дятлова Евгения Михайловна; Кулак Дарья Ивановна; Головач Роман Васильевич (ВУ)

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

(56) ВУ 17877 С1, 2013.

ВУ 13594 С1, 2010.

ВУ 683 С1, 1995.

JP 6-260022 А, 1994.

KR 95-3225 А, 1995.

RU 2422404 С1, 2011.

SU 1004314, 1983.

(57)

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

титанат бария	62,3-70,2
оксид лантана	9,6-15,4
оксид меди	0,2-0,5
титанат висмута	13,3-26,6
оксид железа	0,1-0,3
оксид бария	0,5-1,0.

Изобретение относится к технологии производства керамических сегнетоэлектрических материалов и может быть использовано в качестве диэлектрика в многослойных высокоемкостных конденсаторах и чувствительных элементов физических емкостных датчиков.

Известен керамический сегнетоэлектрический материал [1], 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 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).

Недостатками являются невысокие значения диэлектрической проницаемости, которые составляют 1550-2530.

Известен керамический сегнетоэлектрический материал [2], применяемый для изготовления керамических низкочастотных конденсаторов. Шихта для изготовления сегнетоэлектрического материала содержит исходные компоненты при следующем их соотношении, мас. %: титанат бария - 92,3894,78; 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.

Недостатками известного сегнетоэлектрического материала являются сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости (2385-2470) Кроме того, в составе шихты присутствуют соединения свинца, являющегося канцерогеном и относящегося к первому классу опасности химических веществ.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является керамический сегнетоэлектрический материал [3], применяемый для изготовления многослойных конденсаторов и чувствительных элементов физических емкостных датчиков. Шихта для изготовления сегнетоэлектрического материала содержит исходные компоненты при следующем их соотношении, мас. %: титанат бария - 74,2-94,1; оксид меди - 5,7-25,3; оксид лантана - 0,1-0,6.

Недостатками известного сегнетоэлектрического материала являются сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости (3180-3700), а также низкая температура Кюри (125-130 °С), что в значительной степени ограничивает возможность использования данного материала в широком температурном диапазоне.

Задачей заявляемого изобретения является получение керамического сегнетоэлектрического материала, обладающего повышенными значениями диэлектрической проницаемости и высокой температурой Кюри при сохранении низких значений диэлектрических потерь.

Решение поставленной задачи достигается тем, что керамический сегнетоэлектрический материал, включающий титанат бария, оксид меди и оксид лантана, отличается тем, что дополнительно содержит титанат висмута, оксид железа и оксид бария при следующем соотношении компонентов, мас. %: титанат бария - 62,3-70,2; оксид лантана - 9,6- 15,4; оксид меди - 0,2-0,5; титанат висмута - 13,3-26,6; оксид железа - 0,1-0,3; оксид бария - 0,5-1,0.

В качестве исходной шихты используется смесь порошков $BaTiO_3$, La_2O_3 , CuO , $Bi_4Ti_3O_{12}$, Fe_2O_3 и BaO при их массовом соотношении, лежащем в указанных пределах. Исходные компоненты подвергают совместному тонкому помолу в шаровой мельнице и из полученной смеси методом полусухого прессования формуют изделия, сушат, после чего подвергают обжигу при температурах 1050-1200 °С.

Использование в керамическом сегнетоэлектрическом материале в качестве модифицирующего компонента титаната висмута приводит к образованию твердого раствора с титанатом бария, что способствует значительному повышению температуры Кюри. Введение оксидов железа и меди за счет замещения ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} регулярных ионов кристаллической решетки титаната бария-висмута приводит к искажению перовскитовой структуры материала, что приводит к резкому росту поляризации элементов кристаллической решетки и значительному росту диэлектрической проницаемости. Введение в состав материала оксидов бария и лантана приводит к снижению диэлектрических потерь.

При содержании титаната висмута менее 13,3 % не наблюдается значительного роста температуры Кюри, а при содержании свыше 26,6 % отмечено снижение диэлектрической проницаемости. При содержании оксидов железа и меди менее указанных пределов не наблюдается существенного повышения диэлектрической проницаемости по сравнению с твердым раствором $BaTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$, а при содержании оксида меди более 0,5 мас. % отмечается значительное увеличение диэлектрических потерь материала при небольшом снижении диэлектрической проницаемости. При использовании оксидов бария и лантана

BY 22906 C1 2020.04.30

в количестве ниже указанных пределов наблюдается повышение диэлектрических потерь, а при повышении содержания - значительное снижение температуры Кюри.

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

Пример 1.

Сегнетоэлектрический керамический материал, полученный из шихты, включающей, мас. %: титанат бария - 62,3; оксид лантана - 9,6; оксид меди - 0,2; титанат висмута - 26,6; оксид железа - 0,3; оксид бария - 1. Исходные компоненты подвергают совместному тонкому помолу в шаровой мельнице и из полученной смеси методом полусухого прессования формуют изделия, сушат и обжигают.

Пример 2.

Шихту, содержащую, мас. %: титанат бария - 66,2; оксид лантана - 12,5; оксид меди - 0,3; титанат висмута - 20,1; оксид железа - 0,2; оксид бария - 0,7 смешивают и измельчают. Керамический материал получают аналогично примеру 1.

Пример 3.

Шихту, содержащую, мас. %: титанат бария - 70,2; оксид лантана - 15,4; оксид меди - 0,5; титанат висмута - 13,3; оксид железа - 0,1; оксид бария - 0,5 смешивают и измельчают. 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	62,3	66,2	70,2	74,2-94,1
Оксид лантана	9,6	12,5	15,4	0,1-0,6
Оксид меди	0,2	0,3	0,5	5,8-25,2
Титанат висмута	26,6	20,1	13,3	-
Оксид железа	0,3	0,2	0,1	-
Оксид бария	1	0,7	0,5	-
Диэлектрическая проницаемость	45900	54500	60500	3180-3700
Диэлектрические потери, %	0,3	0,7	1,0	0,3-0,9
Точка Кюри (T_c), °C	540	525	500	125-130

Сопоставительный анализ свойств образцов заявляемого и известного сегнетоэлектрических материалов показывает, что значения диэлектрической проницаемости выше в 12-19 раз, а температура Кюри выше на 370-415 °C по сравнению с прототипом.

Предлагаемый сегнетоэлектрический керамический материал может быть использован в качестве диэлектрика в многослойных высокоемкостных конденсаторах и чувствительных элементов емкостных датчиков различного назначения.

Источники информации:

1. BY 13594, МПК(2009) С 04В 35/462; Н 01G 4/12, 2010.
2. BY 683, МПК(1994) С 04В 35/46, 1995.
3. BY 17877, МПК С 04В 35/468 (2006), Н 01G 4/12 (2006), 2013.