

Л.В. Васильева, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин,
Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ BaTiO_3 В ВАКУУМЕ

Керамика титаната бария является основой для синтеза ряда полупроводниковых сегнетоэлектрических материалов, широко применяемых в электронной промышленности. Кинетика синтеза титаната бария термическим способом при температурах 1000-1500°C достаточно хорошо изучена [1], но, тем не менее, в настоящее время исследуются и новые способы получения BaTiO_3 , позволяющие значительно сократить время синтеза, например синтез в высокочастотном поле [2].

Физико-химические свойства материалов на основе титаната бария сильно зависят от степени стехиометрического разупорядочения и дефектности кристаллической структуры, причем влиять на указанные параметры можно посредством синтеза BaTiO_3 в восстановительной среде. Поскольку в процессе обжига титаната бария в восстановительных средах и при высоких температурах происходит потеря части кислорода, сильная стехиометрическая разупорядоченность может оказывать значительное влияние как на диффузионную способность компонентов, так и на механизм формирования BaTiO_3 .

Целью настоящей работы являлось исследование механизмов образования BaTiO_3 при спекании в условиях высокого вакуума.

Стехиометрическую смесь BaCO_3 и TiO_2 («ос. ч») готовили методом влажного помола в этиловом спирте в течение 3 часов, затем прессовали в виде дисков и высушивали на воздухе при 600°C в течение 1 часа. Образцы, помещенные в графитовый тигель, подвергали обжигу в высоком вакууме (10^{-5} Па) посредством нагрева тигля электронным лучом. Режим обжига подбирали экспериментально: предварительный обжиг для разложения BaCO_3 и удаления выделяющихся газообразных продуктов осуществляли при 1000°C в течение 5 минут, затем образцы нагревали до 1500°C и выдерживали при данной температуре от 10 секунд до 5 минут. Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции ($\text{Cu K}\alpha$, 10°-80°, 0,5 град./мин), степень образования (α) титаната бария определяли по соотношению площадей характерных пиков.

Установлено, что при температуре 1000°C в вакууме BaCO_3 быстро разлагается с одновременным взаимодействием с TiO_2 с образованием BaTiO_3 , количество которого через 1 минуту обжига составляет 3,23%, также появляется фаза BaTi_4O_9 . По показаниям вакуумметра процесс газовыделения достигает максимума при 2-3 минутах обжига (при этом

количество BaTiO_3 увеличивается до 8,12%) и практически прекращается после 5-минутного обжига. После предварительного обжига в течение 5 минут образцы состоят из BaTiO_3 (22,3%), BaO (32,3%), BaTi_4O_9 (14,5%) и Ba_2TiO_4 (16,7%), а также содержат остаточные количества BaCO_3 (5,8%) и TiO_2 (8,4%).

При прогреве образцов до 1500°C реакция протекает очень быстро и через ~40 секунд завершается (т.е. степень превращения BaTiO_3 становится 100%). Установлено, что при температуре 1500°C уже через 10 секунд полностью исчезают BaCO_3 , TiO_2 и BaTi_4O_9 , а количество BaTiO_3 достигает 86,8%.

Зависимость степени превращения BaTiO_3 от времени в общем виде можно выразить степенной функцией с показателем степени 0,1. Подробный анализ кинетики реакции с использованием известных диффузионных моделей [3] для процессов в порошкообразных системах позволил установить, что начальная стадия реакции (для $\alpha < 0,8$) описывается уравнением Таммана, справедливым для порошкообразных реагентов, находящихся в активном состоянии и имеющих высокую концентрацию неравновесных дефектов, увеличивающих диффузионную подвижность частей решетки:

$$F(\alpha)_T = 1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_T \cdot \ln \tau.$$

Конечная стадия реакции ($0,8 < \alpha < 1,0$) подчиняется кинетическому уравнению Гинстлинга-Броунштейна, справедливому для случая твердофазного взаимодействия, лимитируемого односторонней диффузией одного из компонентов через слой продукта:

$$F(\alpha)_{ГБ} = 1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^3 = k_{ГБ} \cdot \tau.$$

Исследования изменения массы образцов при обжиге в вакууме показали, что потеря массы при 1000°C быстро возрастает до ~3 минут обжига, достигая значения 15,8%, в течение 5 минут составляет 16,18%, а при 1500°C увеличивается до 17% в течение 1 минуты и далее не изменяется. Синтезированный в вакууме титанат бария имеет значительную нестехиометрию по кислороду, и его можно представить формулой $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, где значение δ составляет 0,19.

Из приведенных результатов следует, что скорость формирования BaTiO_3 в вакууме, особенно на начальной ее стадии, значительно превышает скорость реакций при термическом синтезе, протекающих за счет диффузионных процессов по механизму Яндера. Причиной активирования реагентов может являться как локальный разогрев, вследствие экзотермичности процесса и ускорения реакции синтеза, так и значительное увеличение коэффициентов диффузии компонентов вследствие больших протяженностей областей нестехиометрии по кислороду и ионизации атомов в результате электронного удара. Вместе с

тем термическое воздействие, осуществляемое в ходе реакции, приводит к аннигиляции неравновесных дефектов, концентрация которых уменьшается во времени, и при увеличении степени превращения, соответственно, изменяются коэффициенты диффузии и, следовательно, изменяется механизм протекания реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976.
2. Бохан Ю.И., Мисювянец В.З., Шкроб И.А. Кинетика образования титаната бария в высокочастотном поле // Неорганические материалы. - 1994. -Т.30. №12. -С.1567-1569.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.

УДК 621.315

Л.В. Васильева, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин,
Л.А. Башкиров, И.М. Жарский
(БГТУ, г. Минск)

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BaTiO_3 , СИНТЕЗИРОВАННОГО В ВАКУУМЕ

Сегнетоэлектрическая керамика титаната бария со структурой перовскита на сегодняшний день является одним из центральных объектов исследований в физике и химии твердого тела. Полупроводниковые, позисторные, диэлектрические, тензорезистивные и другие свойства материалов на основе BaTiO_3 сильно зависят от разупорядочения кристаллической решетки, вызванного отклонением состава от стехиометрии, поэтому всесторонние исследования физико-химических свойств титаната бария оказываются связанными не только с общими проблемами физики и химии нестехиометрических соединений, но и с широким спектром уникальных свойств этого вещества в целях его дальнейшего практического использования.

В настоящее время существует огромная база фактического материала, посвященная подробной разработке методов керамической технологии получения BaTiO_3 и исследованию физико-химических свойств получаемых композиций, в то время как сведений о получении и свойствах полупроводникового BaTiO_3 , синтезированного в восстановительных средах, вакууме, с помощью лазерного излучения или с использованием других технологий в современной литературе приводится значительно меньше. Тем не менее полученные такими методами