

Неорганічна хімія

Антон Полотай, Андрій Рагуля

СТРУКТУРОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ

Вступ

Тенденція до мініатюризації виробів, які випускаються в електронній промисловості, активізувала використання нанотехнологій та наноматеріалів. Наносегнетоелектрики знайшли широке застосування в електроніці, зокрема, для виробництва багатошарових конденсаторів, термісторів, варисторів, елементів пам'яті для ЕОМ і т. ін. Обсяг ринку електронних пристроїв у 2001 році склав 4,7 млрд. доларів США. Створення нових технологій виробництва наноструктурної сегнетоелектричної кераміки для виробництва багатошарових керамічних конденсаторів з підвищеними характеристиками є актуальним завданням.

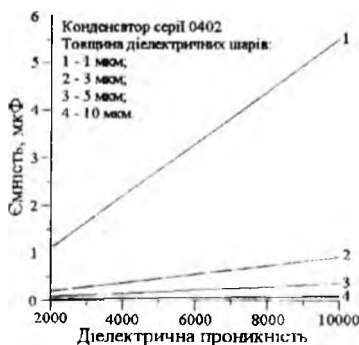


Рис. 1. Залежність ємності багатошарового конденсатора від діелектричної проникності та товщини діелектричного шару

Рис. 2. Залежність діелектричної проникності при кімнатній температурі від розміру зерна (за даними Арлта)

Дослідження зв'язку мікроструктури титанату барію з його сегнетоелектричними властивостями спрямовані на вирішення проблеми мініатюризації багатошарових керамічних конденсаторів.

У цих дослідженнях показано, що підвищення питомої ємності багатошарових конденсаторів більшою мірою досягається за рахунок зменшення товщини діелектричних шарів при одночасному збільшенні їх кількості, ніж за рахунок підвищення діелектричних властивостей кераміки (рис.1).

Відзначимо, що для підвищення внутрішніх напружень і, відповідно, підвищення діелектричної проникності кераміки в сучасних конденсаторах кожен шар кераміки з товщиною 1–3 мкм повинен складатися з 5-10 шарів зерен з розмірами, меншими за 100 нм.

Існує екстремальна залежність діелектричних властивостей кераміки на основі титанату барію від розміру зерен (рис. 2) В субмікронній області розмірів зерен (меншими за 1 мкм) діелектрична проникність різко зменшується.

«Розмірний ефект» у титанаті барію являє собою конкуренцію двох процесів. З одного боку, діелектрична проникність збільшується за рахунок підвищення внутрішніх напружень, пов'язаних як зі зміною доменної структури зерен, так і з дією лапласівських сил поверхневого натягу. З іншого боку, відбувається збільшення внеску границь зерен, що мають низькі значення діелектричних властивостей.

Можливо, що для підвищення діелектричної проникності кераміки в субмікронній області розмірів зерен необхідно домагатися отримання високої якості границь зерен за рахунок оптимального вибору технології консолідації матеріалу.

Розмір зерна та структура границь зерен залежать від механізмів ущільнення матеріалу під час консолідації (динамічного чи дифузійного). Так, при динамічних методах консолідації зберігається розмір зерна, але формуються дефектні границі, а при дифузійних механізмах утворюються досконалі границі, але відбувається значний ріст зерен. Зроблено припущення, що деякий компроміс між розміром зерна та якістю границь може дати комбінація цих методів консолідації матеріалу. Консолідацією під великим тиском у твердій матриці з нагріванням або без нього можна отримати заготовку зі збереженими розмірами зерен і з невеликою залишковою пористістю, а наступне спікання без додаткового тиску дозволить «заліковувати» залишкову пористість і поліпшувати якість границь зерен у матеріалі.

Метою дослідження є розробка структурологічних основ створення наноструктурної кераміки з підвищеними діелектричними властивостями із чистого титанату барію на основі вивчення залежності його діелектричних властивостей від мікроструктури в нанокристалічній області розмірів зерен.

Завданням даного дослідження було:

- розробити лабораторну установку підвищеного виробництва з автоматичним перемішуванням реагентів для синтезу нанокристалічних порошків титанату барію шляхом неізотермічного розкладання термічно нестійких прекурсорів у контрольованих газових середовищах;
- автоматизувати дилатометр і забезпечити комп'ютеризований зворотний зв'язок швидкості нагріву зразків за двома параметрами швидкості ущільнення і поточної температури – у рамках концепції неізотермічного спікання з контрольованою швидкістю ущільнення;
- одержати високощільну нанокристалічну кераміку на основі титанату барію різними методами консолідації: спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення, спіканням під високим тиском, пресуванням під високим тиском з наступним спіканням;
- дослідити діелектричні властивості субмікронної і нанокристалічної кераміки на основі титанату барію, оцінити внесок розмірів зерен, границь зерен і пористості у загальні діелектричні властивості матеріалу;
- оцінити аномально високу деградацію діелектричних властивостей у кераміці на основі титанату барію з розміром зерна менше 1 мкм і окреслити можливі шляхи подолання зазначеного явища, визначити залежність температури поліморфних фазових перетворень у кераміці на основі титанату барію від розмірів зерен.

Отримання вихідних порошків

Синтез нанокристалічного порошку титанату барію проводили методом неізотермічного розкладання титаніл-оксалату барію високої чистоти виробництва фірми Degussa Electronic Corporation B.V (Нідерланди) Властивості вихідного порошку наведені в табл.1

Неізотермічне розкладання титаніл-оксалату барію проводили при температурі 650 ± 700 °С в спеціально сконструйованій установці, яка дозволяла проводити термічне розкладання в різних газових середовищах зі швидкостями нагріву від 5 до 1500 °С/год. до температури 900 °С в умовах інтенсивного перемішування (рис.3)

Таблиця 1

Властивості вихідного титаніл-оксалату барію

Найменування	Розмір часточок, мкм	Питома поверхня, м ² /г	Співвідношення Ва/Ті				
Титаніл-оксалат барію	30 - 50	0,3	1 0007				
Склад домішок в порошок, мас.%							
Fe	Al	B	Mg	Si	Cu	Ca	Cr
-	10 ⁻⁴	-	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	-	-	-

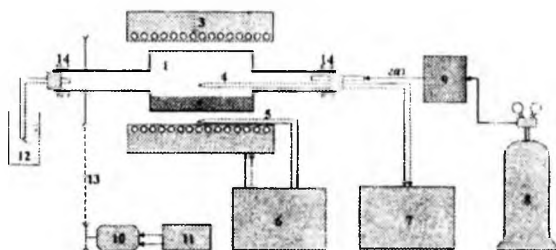


Рис. 3. Схема установки для термічного розкладання: 1 – кварцовий реактор; 2 – порошок, що розкладається; 3 – піч; 4 – контрольна термопара; 5 – термопара, що управляє; 6 – система управління піччю; 7 – блок реєстрації температури; 8 – балон з газом; 9 – вимірювач витрат газу, 10 – електродвигун; 11 – система управління електродвигуном; 12 – водяний затвор; 13 – пасова передача; 14 – опори ковзання

Методи дослідження

Дослідження процесу термічного розкладання титаніл-оксалату барію проводили за допомогою наступних методів термогравіметричного аналізу на установках TGA-2050 та DTA/DSC-2920 (TA Instruments) для виміру питомої поверхні теплової десорбції азоту на приладі - «Газометр ГХ-і»

кількості залишкового карбонату барію в порошку титанату барію інфрачервоної спектроскопії на приладі - «Specord IR-75» та пульно-рентгенофазового аналізу на приладі - «Дрон УМ1»; лазерної гранулометрії - «Zetasizer HS 1000», Malvern (UK) для визначення оцінки гранулометричного складу одержуваних порошків для хімічного аналізу для оцінки складу вихідного титаніл-оксалату барію і синтезованого титанату барію. Підготовку зразків та проведення вимірів проводили за стандартними методиками, прийнятими для цих методів.

Попереднє формування зразків проводили методами: двостороннього одновісного пресування в сталевій прес-формі при тиску 500 МПа; методами холодного квазігідростатичного пресування під високим тиском (5 ГПа) та спіканням під високим тиском. Режими останнього були вибрані такими, щоби по-перше, сполучити процеси дифузійного і динамічного ущільнення матеріалу та зберегти напружений стан у структурі після охолодження і зняття тиску.

Дослідження процесів неізотермічного спікання проводили на спеціально сконструйованій, комп'ютеризованій, прецизійній ділатометричній установці, програмне забезпечення якої дозволяло здійснювати зворотний зв'язок за швидкістю ущільнення зразка під час нагрівання і реалізовувати концепцію спікання з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження проводили на повітрі в діапазоні швидкостей нагрівання від 10 до 4000 °C/год.

Мікроструктуру вихідних порошків і спечених зразків титанату барію досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії високого розрізнення «JEOL JSM 6300 FV» і просвічуючої електронної мікроскопії високого розрізнення «FE HITACHI 2000».

Динаміку еволюції мікроструктури пор з розмірами до 5 нм під час нагрівання зразків досліджували на установці «Pascal 140.440» (США) методом ртутної порометрії, супутнього програмного пакету «SE Instruments V3.1» з використанням циліндричної моделі пор. Дослідження мікроструктури пор з розміром від 0,5 до 5,0 нм проводили на установці «ASAP 2000M», Micromeritics за допомогою статичного об'ємного методу визначення ізотерм сорбції азоту. Для обробки даних був застосований метод Ховарда і Кавазоя, що базується на циліндній моделі пор.

Діелектричну проникність та тангенс кута діелектричних втрат у діапазоні частот від 100 Гц до 1 МГц у температурному діапазоні від мінус 150 °C до плюс 180 °C досліджували за допомогою автоматизованої виміральної установки, яка складалася з робочої камери нагрівання та

охладження, тримача зразків, прецизійного вимірювального мосту «НР 4284А» і керуючого комп'ютера.

Результати дослідження та їх обговорення

Питома поверхня синтезованого порошку титанату барію в процесі неізотермічного розкладання титаніл-оксалату барію екстремально залежить від швидкості нагрівання (рис. 4). Кінетика розкладання та склад проміжних фаз також залежать від швидкості нагрівання. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено, що, незалежно від швидкості нагріву утворення зародку титанат-барієвої фази відбувалося при температурі 550 °С.

За даними термогравіметричного аналізу температура початку стадії синтезу титанату барію при швидкостях нагрівання 25 і 900 °С/год відрізнялася на 110 °С. Зроблено припущення, що швидкість росту зародків титанату барію невисока та, крім того, існує прихований період зародкоутворення, що не залежить (або слабо залежить) від температури. Процес розкладання титаніл-оксалату барію проходить через утворення проміжного карбонату барію, який існує в двох модифікаціях: монодентатній та бідентатній, які відрізняються кількістю зв'язків між іонами металу та карбонат-іону (рис. 5).



Рис. 4. Залежність питомої поверхні титанату барію від швидкості нагріву

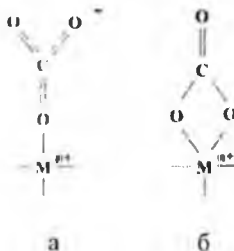


Рис. 5. Структура монодентатного (а) та бідентатного (б) карбонату барію

Кількість монодентатного карбонату барію збільшується зі збільшенням швидкості нагрівання. Зроблено припущення, що монодентатний карбонат барію, на відміну від бідентатного, повинен сприятливо впливати на процес зародження титанату барію, тому що зв'язок між іонами карбонату та барієм слабкіший і його легше розірвати для утворення нової сполуки. Для підтвердження цього був запропонований двостадійний режим розкладання-синтезу: нагрів зі швидкістю 900 °С/год. до температури 550 °С, а потім зі швидкістю 25 °С/год. до кінцевої температура синтезу.

Отриманий порошок мав вузький розподіл частинок за розмірами (від 20 до 40 нм) та досить м'які агломерати (від 200 до 700 нм), що мають малу щільність пакування частинок. Порошок практично не містив домішки карбонату барію – домішки, яка приводить до аномального росту зерен під час спікання.

Далі розглянуто методи консолідації нанокераміки: спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, спікання під високим тиском, квазігідростатичному пресуванню під високим тиском з наступним спіканням.

При спіканні з контрольованою швидкістю ущільнення утворюється високощільна (99,9%) кераміка з середнім розміром зерен 350 нм. Границі зерен кераміки виходили чистими і досконалими.

Спіканням під високим тиском (1000 °С, 5 ГПа) була отримана кераміка зі щільністю 95 % та середнім розміром зерен 60 нм. Однак при цьому формуються нерівновагові границі зерен з вельми великим вільним об'ємом. Крім того, відмічено почорніння зразків, що свідчить про деяку втрату кисню з ґратки титанату барію.

Метод квазігідростатичного пресування під високим тиском з наступним спіканням, що є комбінацією двох попередніх методів консолідації, дозволив знизити температуру спікання на 150 °С у порівнянні зі спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення. Дана технологія дозволила одержати наноструктурну кераміку зі щільністю 98,6% та середнім розміром зерна 90 нм.

Границі зерен кераміки були чистими та досконалими і були подібні границям зерен, отриманим у результаті спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.

Далі вивчали діелектричні властивості кераміки на основі титанату барію, отриманої за різними технологіями.

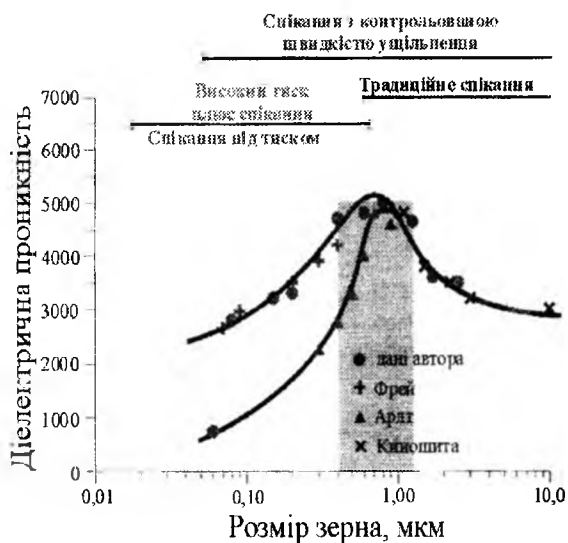


Рис. 6. Залежність діелектричної проникності кераміки, отриманої за різними технологіями, від розміру зерен при 70 °C

Встановлено, що діелектрична проникність великою мірою залежить від якості границь зерен кераміки, обумовленої методом консолідації матеріалу (рис. 6). Кераміка, що була отримана методами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та квазігідростатичного пресування під високим тиском з наступним спіканням, показала вищі діелектричні властивості в субмікронній області розмірів зерен, ніж кераміка, отримана методом спікання під високим тиском.

Нанокристалічна кераміка являє собою матричний композит, у якому границі зерен виступають у якості окремої фази. Використовуючи моделі самоузгодженого поля та «цегельної стіни», були проведені розрахунки ефективної ширини границь зерен (d_2 на рис. 7) для різних методів консолідації кераміки. Для кераміки на основі титанату барію розрахована ефективна ширина границі зерен більша від фізичної ширини границі, яка вимірюється безпосередньо під мікроскопом, у 3 – 10 разів. Можливим поясненням такої розбіжності результатів може бути невраховане деполаризаційне поле, викликане існуванням шару векторнокомпенсованих зарядів по границях зерен (рис. 7).

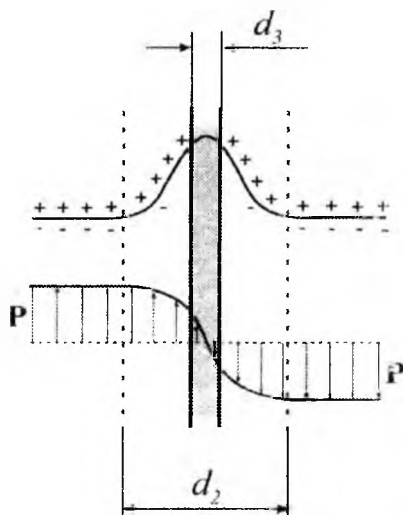


Рис. 7. Структура границь зерен

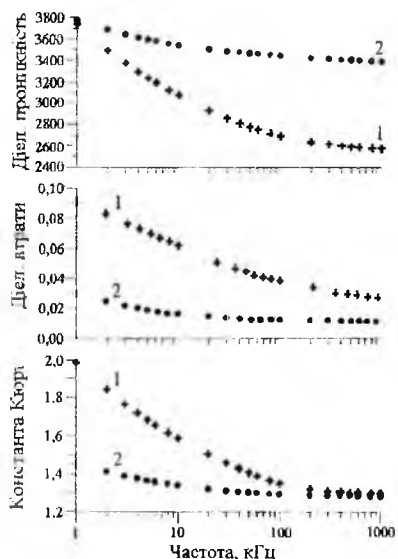


Рис. 8. Частотні характеристики діелектричних властивостей високощільної кераміки, яка отримана з порошку з підпеченими (1) та м'якими агломератами (2)

Використання вихідного панокристалічного порошку титанату барію, який містить щільні (підпечені) агломерати приводить до зміни процесу ущільнення матеріалу під час спікання і до утворення дефектної мікроструктури спеченої кераміки, що позначається на частотних залежностях діелектричних властивостей (рис 8).

Вперше виявлено існування полідоменної структури в нанокристалічній кераміці з розміром зерна 50 – 70 нм, отриманої спіканням під високим тиском. Ймовірно, що утворення нанодоменів із шириною 10 – 12 нм пов'язано з релаксацією пружних, а не електростатичних напруг.

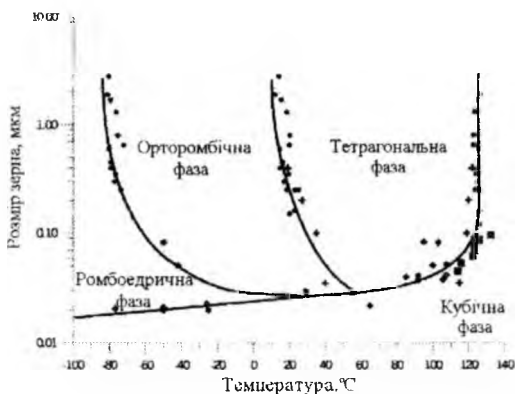


Рис. 9. Узагальнена діаграма поліморфних фазових перетворень для чистої титанат-барієвої кераміки

На підставі цих експериментальних та літературних даних була розроблена узагальнена діаграма поліморфних фазових перетворень для чистої титанат-барієвої кераміки в залежності від розміру зерна і температури (рис. 9).

Висновки

1. Розроблено структурологічні основи створення нанокристалічної кераміки на основі титанату барію з підвищеними діелектричними властивостями.
2. Розроблено процес синтезу нанокристалічного порошку титанату барію для процесу термічного розкладу титаніл-оксалату барію, який забезпечує отримання порошку з середнім розміром часток 25 нм та вузьким розподілом часток за розмірами, які практично не містять домішок карбонату барію. Для реалізації цього методу у лабораторних умовах було створено установку з автоматичним перемішуванням реагентів для синтезу нанокристалічних порошоків титанату барію шляхом неізотермічного розкладу термічно нестійких прекурсорів у контрольованих газових середовищах.
3. Показано, що в залежності від швидкості нагрівання процес розкладання титаніл-оксалату барію проходить через утворення проміжного карбонату барію, який існує у двох модифікаціях –

монодентатній і бідентатній, – які різняться міцністю зв'язків між іонами металу і карбонат-іону, що вказує на необхідність проведення розкладу за таким режимом, який би забезпечував утворення нестійкого монодентатного карбонату барію і дозволяв би мінімізувати кристалізацію стійкого бідентатного карбонату барію, що залишається після синтезу у кінцевому порошку.

4 Для формування якісної (з погляду діелектричних властивостей) нанокристалічної кераміки необхідно застосовувати такі технології консолідації матеріалу, які забезпечують проходження дифузійного механізму формування границь зерен. Методом квазіідростатичного пресування під великим тиском з наступним неізотермічним нагрівом було отримано високошільну нанокристалічну кераміку на основі титанату барію з розміром зерна 90 нм та якісними границями зерен, які забезпечують підвищені діелектричні властивості.

5. Показано, що діелектричні властивості нанокристалічної кераміки зворотнопропорційні ефективній ширині границь зерен, які визначаються як фізичною границею зерен, так і областю дії деполяризаційного поля. Ефективна ширина границь приблизно у 3-10 разів більша від фізичної ширини границь зерен кераміки.

6. Встановлено, що в діапазоні розмірів зерен у кераміці від 0,4 до 1,2 мкм за умови формування їх досконалих границь діелектрична проникність у кераміці досягає $\epsilon \approx 5000$ при 70°C і практично не залежить від частоти напруги, яку застосували при вимірюванні.

7. Розроблено узагальнену діаграму поліморфних фазових перетворень для чистого титанату барію "розмір зерна – температура", яка є графічним відображенням „розмірного ефекту”. Дана діаграма дозволяє прогнозувати нижню межу мініатюризації багатощарових керамічних конденсаторів.

1. А.И. Быков, А.В. Полотай, А.В. Рагуля, В.В. Скороход Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермических условиях: V Неізотермическое спекание порошков титаната бария различной дисперсности // Порошковая металлургия 2000. – № 7/8. – С. 88.
2. Рагуля А.В., Скороход В.В., Полотай А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неізотермических условиях: VI Структура, границы зерен и диелектрические свойства титаната бария, полученные разными методами спекания // Порошковая металлургия 2001. – № 1/2 – С. 32.

3. Polotay A.V., Ragulya A.V. Barium titanate size effect and its application in electronic industry // *Functional Mater.* – 2001. – 8,1. – P. 94.
4. Ragulya A.V., Polotay A.V. Non-isothermal sintering of barium titanate nano-powders of different origination // *Ferroelectrics.* – 2001. – 254, 1-4. – P. 253.
5. Полотай А.В., Васильків О.О., Рагуля А.В. Влияние размеров зерен на диэлектрические свойства титаната бария // *Современные проблемы физического материаловедения.* – 1997. – С. 13.
6. Polotay A.V., Ragulya A.V. Rate-Controlled Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Barium Titanate // *Key Engineering Materials.* – 2602. – Vol. 206-213. – P. 2193.

Polotay A., Ragulya A. Structurological fundamentals of creation the nanocrystalline barium titanate ceramic. This work was aimed on the development of structurological principles of creation of nanocrystalline barium titanate ceramics with improved dielectric properties using powder metallurgy technology starting with nanocrystalline powder synthesis. The research has included the nanocrystalline barium titanate powder synthesis, different methods of consolidation to achieve near fully dense nanostructural materials thorough characterization of barium titanate nanostructure and its dielectric properties. Fig.9, Table 1, Litr. 6.