

I. Zajc, M. Drofenik, B. Boljar*
 Institut "Jožef Stefan"
 Univerza E. Kardelja v Ljubljani
 Janova 59, 61000 Ljubljana

*VFO Kemija in kemijska tehnologija
 Univerza E. Kardelja v Ljubljani
 Murnikova 6, 61000 Ljubljana

SINTRANJE $BaTiO_3$ V PRISOTNOSTI STEKLASTE FAZE

SINTERING OF $BaTiO_3$ IN THE PRESENCE OF THE GLASSY PHASE

POVZETEK - Raziskovali smo vpliv stekla na potek zgoščevanja ter na električne lastnosti $BaTiO_3$. Rezultati so pokazali, da steklasta faza močno zniža temperaturo sintranja, kakor tudi dielektričnost keramike. Zlasti večje količine steklaste faze močno znižajo dielektričnost. Pri tem sta zelo pomembna zrnavost izhodnega prahu, kakor tudi temperatura sintranja, oboje vpliva na mikrostrukturo $BaTiO_3$ keramike, kakor tudi na dielektričnost.

ABSTRACT - The influence of glass additions on the sintering and electric properties of $BaTiO_3$ was studied. The addition of glass influences the temperature at which the sintering starts as well as the dielectric constant. Specially, large amounts of glass additions induce pronounced decrease of the dielectric constant. The microstructure development and dielectric properties of studied materials are in a great extent influenced by the firing temperature and average grain size of $BaTiO_3$ powder used.

1. UVOD

$BaTiO_3$ je eden najpomembnejših materialov za pripravo visokodielektrične keramike in je bil predmet intenzivnih raziskav, zlasti na področju feroelektričnosti. Znanih je cela vrsta dodatkov, ki spreminjajo njegove dielektrične lastnosti in razširjajo področje uporabe.

Miniaturizacija elektronskih komponent je narekovala pripravo večplastnih kondenzatorjev na osnovi $BaTiO_3$ keramike. Bistvo te priprave je sintranje tankih plasti dielektrične keramike

prevlečene s prevodno kovinsko plastjo, ki je sestavni del večplastnega kondenzatorja in mora biti obstojna pri temperaturi sintranja. Višja temperatura sintranja zahteva uporabo dražjih bolj žlahtnih kovin, kot npr. Pd, Pt, Au in njihove zlitine. Znižati temperaturo sintranja, kar je namen našega dela, pomeni občutno poceniti pripravo večplastnih kondenzatorjev.

Kot je splošno znano, je steklo zelo primerno talilo, ki dodano k BaTiO_3 keramiki bistveno zniža temperaturo sintranja. Seveda je od same sestave in množine stekla odvisno, kakšne bodo dielektrične lastnosti materiala. Znanih je veliko število stekel, še več pa sestav, ki so primerne za pripravo omenjenih materialov.

Namen našega dela je bil z dodatkom stekla znižati temperaturo sintranja BaTiO_3 , optimizirati pogoje priprave (morfologija izhodnega prahu BaTiO_3 , temperatura sintranja), karakterizirati dielektrične lastnosti dobljenih materialov ter raziskati možnost uporabe omenjenega stekla.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Steklo smo pripravili s taljenjem homogene zmesi izhodnih surovin (PbO , SiO_2 , H_3BO_3 in CuO) pri 850°C . Talino smo hitro ohladili v vodi, strli in zmleli v planetarnem mlinu. Dobljen prah smo uporabili kot dodatek k BaTiO_3 . Uporabili smo BaTiO_3 firme Anzon, ki se običajno uporablja v proizvodnji kondenzatorske keramike (molsko razmerje $\text{BaO}/\text{TiO}_2=0,99$, povprečna zrnavost $1,04 \mu\text{m}$). Poleg tega smo uporabili tudi dva prahova z izhodno zrnnavostjo ($1,5 \mu\text{m} < d < 5 \mu\text{m}$ in $> 5 \mu\text{m}$), ki smo jih pripravili s klasiranjem izhodnega BaTiO_3 . Zmesi BaTiO_3 in stekla smo dodali 10 %-no raztopino PVA in glicerina ter mokro homogenizirali. Zmes smo posušili na zraku, zgranulirali ter stisnili tablete $\varnothing 10 \times 1\text{mm}$ in žgali v zraku v laboratorijskih pečeh pri različnih temperaturah (hitrost segrevanja $6^\circ\text{C}/\text{min}$).

Pred električnimi meritvami smo sintrane kolute premazali s srebrno pasto in žgali pri 700°C 15 minut. Temperaturno odvisnost kapacitete in dielektričnih izgub smo merili v temperaturni komori od -25°C do $+130^\circ\text{C}$ v povezavi z avtomatskim merilcem kapacitete 4270A firme Hewlett Packard pri kHz. Dielektričnost stek-

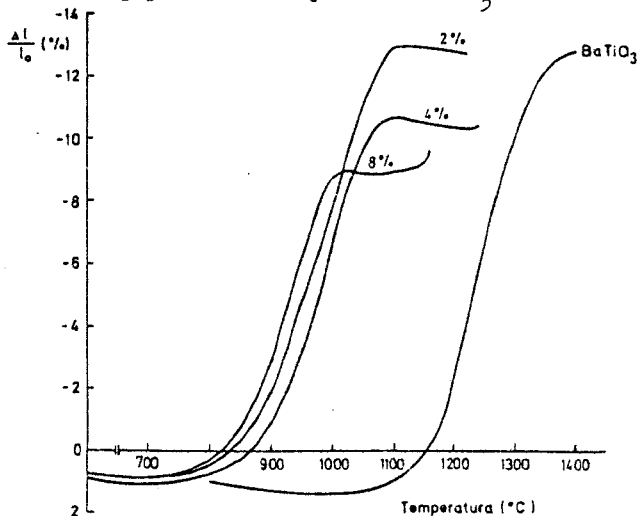
Iz smo določili na kolutu zmetega stekla sintranega pri 800°C . Kot elektrodo smo uporabili zlitino In-Sn.

Potek zgoščevanja BaTiO_3 smo spremljali s segrevalnim mikroskopom E. Leitz, Wetzlar.

Strukturo površin sintranih vzorcev smo preiskali z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

3. REZULTATI IN DISKUSIJA

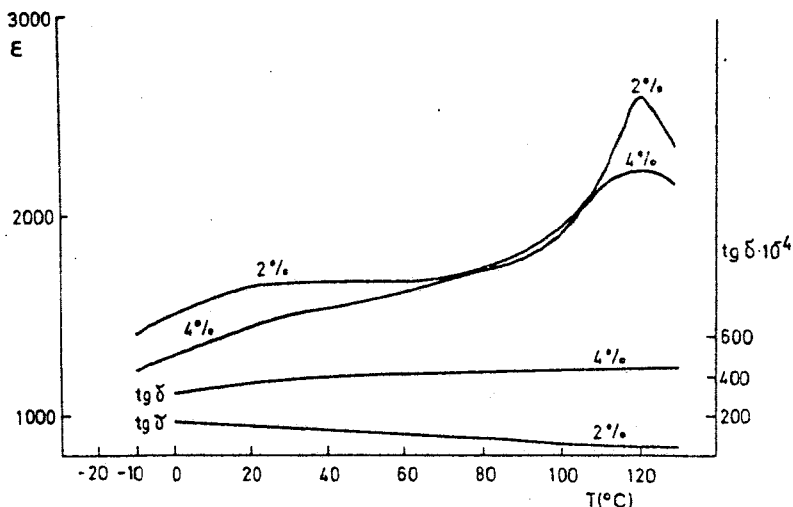
Temperatura, pri kateri se začne BaTiO_3 z različnimi količinami dodanega stekla zgoščevati, je okoli 850°C in je bistveno nižja od temperature, pri kateri se začne zgoščevati čisti BaTiO_3 . Pri tem se v odvisnosti od vsebnosti stekla končna gostota sintranih vzorcev postopno znižuje. Mikrostrukturne raziskave so pokazale, da je delež poroznosti v vseh vzorcih približno enak. Iz tega bi se dalo sklepati, da je glavni vzrok za znižanje gostote naraščajoči delež steklaste faze v vzorcih. Kot je razvidno iz diagrama na sliki 1, se prično vzorci zgoščevati še pred temperaturo, pri kateri se steklo zmehta. Temperaturo zmečiča stekla (850°C) smo določili tako, da smo opazovali omakanje stekla na BaTiO_3 podlagi. Pri tem smo tudi opazili, da šele pri 905°C steklo popolnoma oblije zrna BaTiO_3 .



Slika 1: Potek zgoščevanja BaTiO_3 z različnim dodatkom stekla

Vpliv količine dodanega stekla na temperaturno odvisnost ϵ in $\text{tg}\delta$ je prikazan na sliki 2. Kljub različni vsebnosti dodanega stekla v vzorcu se temperatura, pri kateri dosega ϵ maksimalno vrednost ne spremeni bistveno in ostaja pri $\sim 120^\circ\text{C}$. Na podlagi tega lahko sklepamo, da se komponente stekla tekom sintranja ne vgrajujejo v BaTiO_3 , sicer bi se T_c gotovo premaknila. Kot je znano iz prakse, lahko že najhni dodatki različnih ionov v mreži BaTiO_3 občutno vplivajo na premik T_c .

Kot je bilo pričakovati dodatek stekla zniža dielektričnost v celotnem temperaturnem intervalu. (slika 2)



Slika 2: Temperaturna odvisnost ϵ in $\text{tg}\delta$ BaTiO_3 z različnim dodatkom stekla (sintran lh pri 1040°C)

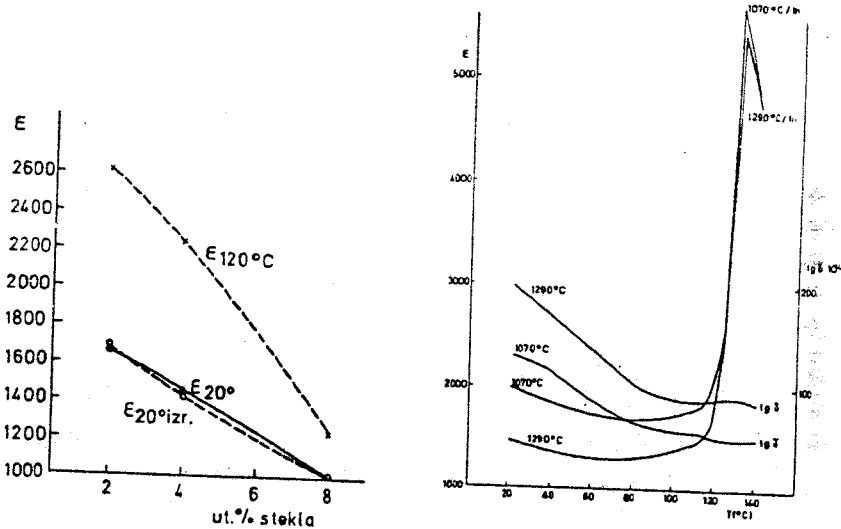
Z Lichteneckerjevo enačbo $\log \epsilon = V_1 \cdot \log \epsilon_1 + V_2 \cdot \log \epsilon_2$

ϵ_1, ϵ_2 - dielektričnosti posameznih faz

V_1, V_2 - volumski deleži posameznih faz, $V_1 + V_2 = 1$

smo ocenili dielektričnosti vzorcev. Pri tem smo uporabili naslednje vrednosti dielektrične konstante: steklo $\epsilon = 10$, BaTiO_3 $\epsilon = 2000$. Dielektričnost stekla smo zmerili na vzorcih iz stekla, kot je bilo omenjeno že v eksperimentalnem delu, medtem ko smo za BaTiO_3 uporabili običajno vrednost. Volumske

delež posameznih faz smo določili s pomočjo gostot. Pri tem smo uporabili za steklo gostoto merjeno v heksanu ($\rho = 0,62\text{g/cm}^3$) ter za BaTiO_3 teoretično gostoto ($\rho = 6,02\text{g/cm}^3$). Iz diagrama na sliki 3 se vidi, da se vrednosti ϵ , ki smo jih izračunali z Lichteneckerjevo enačbo, dobro ujemajo z izmerjenimi vrednostmi. To potrjuje že prej omenjeno domnevo, da se steklo ne vgrajuje v mrežo BaTiO_3 .



Sl. 3: Vpliv dodatka stekla na ϵ (pri 20°C in 120°C) BaTiO_3 , sintranega 1 uro pri 1040°C .

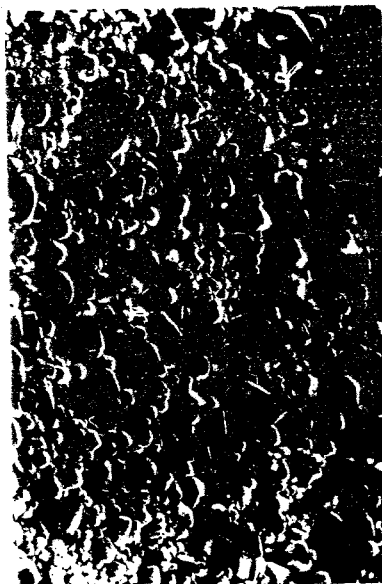
Sl. 4: Vpliv temperature sintranja na temperaturno odvisnost ϵ in $\text{tg}\delta$ BaTiO_3 z 2 % stekla.

Meritve dielektričnih izgub so pokazale, da je $\text{tg}\delta$ močno odvisen od množine dodanega stekla. $\text{Tg}\delta$ postopno narašča z množino dodane steklaste faze in doseže pri 8 % dodatka stekla $3000 \cdot 10^{-4}$. Ker so dielektrične izgube tesno povezane z električno prevodnostjo, lahko sklepamo, da je predvsem CuO kot sestavni del stekla odgovoren za povečanje $\text{tg}\delta$. Znano je, da ioni, ki lahko nastopajo istočasno v dveh valenčnih stanjih, povzročijo električno prevodnost materiala. Pri višji temperaturi razpade CuO v Cu_2O , kar povzroči nastanek Cu^{2+} in Cu^{1+} ionov (1,2), ki zaradi možnosti izmenjave elektronov povečajo

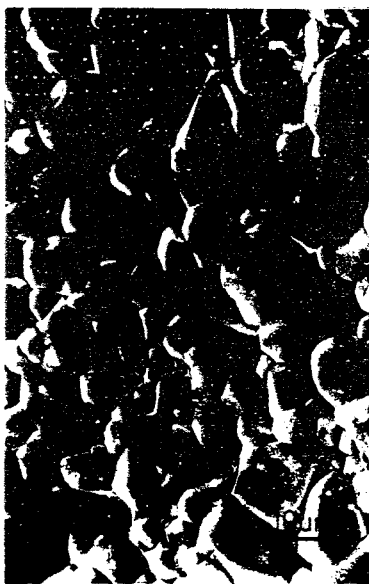
električno prevodnost. Do podobne ugotovitve so prišli nekateri avtorji (³) pri proučevanju vpliva dodatka CuO na električne lastnosti BaTiO₃.

Podoben vpliv na dielektrične izgube ima tudi temperatura sintranja. Zaradi povišane temperature sintranja pride do bolj intenzivnega razpada CuO, kar vodi do nastanka večje množine Cu¹⁺ ionov, ti pa ob prisotnosti Cu²⁺ ionov, kot smo že omenili, povečajo električno prevodnost in s tem dielektrične izgube. Kljub temu, da na splošno stekla z dodatkom CuO občutno zvišajo dielektrične izgube, imajo vzorci z majhnim dodatkom stekla še uporabno vrednost. Pri dodatku 2 % stekla so dielektrične izgube vzorcev v dovoljenem območju ($< 150 \cdot 10^{-4}$).

Slika 4 kaže temperaturno odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub za vzorca, ki se razlikujeta po temperaturi sintranja. Vzorec sintran pri nižji temperaturi ima za 30 % višjo dielektričnost ter nižje dielektrične izgube.



a) 1070°C



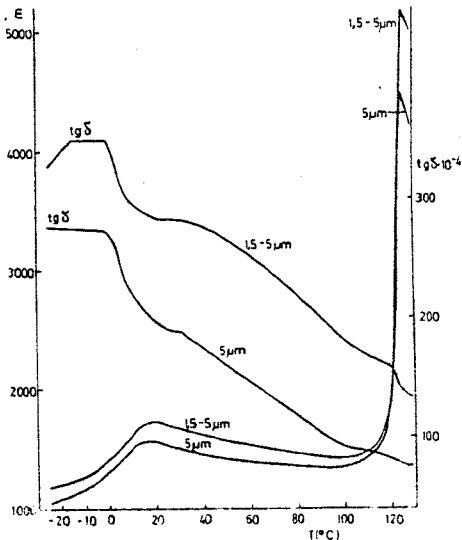
b) 1290°C

Slika 5: Površina vzorcev BaTiO₃ z 2 % stekla, sintranih pri različnih temperaturah.

Pri pregledu mikrostruktur obeh vzorcev (slika 5) smo ugotovili, da se temperatura sintranja, kakor tudi dielektrične lastnosti ujemajo s povprečno velikostjo zrn.

Višja temperatura sintranja pospeši rast zrn, zaradi tega kažejo ti vzorci večjo povprečno zrnnavost in s tem v zvezi nižjo dielektričnost, medtem ko kažejo vzorci sintrani pri nižji temperaturi manjšo zrnnavost in višjo dielektričnost. Empirična zveza med povprečno zrnnavostjo in dielektričnostjo je že dolgo znana (4,5,6) - majhna povprečna zrnnavost poviša dielektričnost BaTiO_3 keramike. V večini primerov so ugoden vpliv drobno zrnate mikrostrukture na dielektričnost pripisali mehanskim napetostim v zrnih BaTiO_3 , ki se pojavijo pri prehodu iz paraelektričnega v feroelektrično območje (7).

Kot smo v prejšnjem primeru vplivali na mikrostrukturo BaTiO_3 s povišanjem temperature sintranja lahko spremembo mikrostrukture dosežemo tudi tako, da izberemo prahove, ki imajo različno zrnnavost. Pri tem je pomembno, da poteka rast zrn med sintranjem omenjenih prahov enakomerno in imajo vzorci z večjo povprečno zrnnavostjo izhodnega prahu tudi po sintranju večjo povprečno zrnnavost.



Slika 6: Vpliv zrnnavosti izhodnega BaTiO_3 na temperaturno odvisnost ϵ in $\text{tg } \delta$ BaTiO_3 z dodatkom 2 % stekla, sintranega 1 uro pri 1100°C .

Na sliki 6 je temperaturna odvisnost dielektričnosti in dielektričnih izgub od velikosti zrn uporabljenega BaTiO_3 . Kot kažejo rezultati lahko znižanje dielektričnosti zaradi steklaste faze nadomestimo tako, da uporabimo za pripravo dielektrične keramike tak BaTiO_3 , ki bi imel čim nižjo povprečno velikost zrn.

4. SKLEPI

- Dodatek stekla k BaTiO_3 zniža temperaturo sintranja za 300°C
- Vzorci z 2 %-nim dodatkom stekla sintrani pri 1040°C imajo ugodne dielektrične lastnosti ($\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 1600, \text{tg}\delta_{20^\circ\text{C}} = 150 \cdot 10^{-4}$)
- Iz primerjave izračunane in izmerjene dielektrične konstante in iz poteka temperaturne odvisnosti dielektričnosti je možno sklepati, da se med procesom sintranja steklasta faza oz. nje-ne komponente ne vgradijo v BaTiO_3
- Rezultati so pokazali na pomemben vpliv temperature sintranja kakor tudi zrnivosti izhodnega BaTiO_3 na mikrostrukturo in s tem v zvezi na dielektrične lastnosti sintranih vzorcev

5. LITERATURA

1. A. M. Gadalla, W. F. Ford, J. M. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 62 (1963) 45
2. J. L. Powell, H. N. Auchmoody, Cer. Bull., 56 (5)(1977)484
3. D. Hennings, Ber. Deut. Keram. Ges., 55(7)(1978) 359
4. H. Kniepkamp, W. Heywang, Z. Angew. Phys., 6 (9)(1954) 385
5. K. Kinoshita, A. Yamaji, J. Appl. Phys., 47 (1) (1976)371
6. Y. Enomoto, A. Yamaji, Cer. Bull., 60 (5)(1981) 566
7. W. R. Buessem, L. E. Cross, A. Goswami, J. Am. Cer. Soc., 49 (1) (1966) 33