

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA

TEZĂ DE DOCTORAT

CERAMICĂ DIELECTRICĂ ÎN SISTEMUL
 $\text{TiO}_2\text{-BaO}$

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
prof.dr.ing. Becherescu Dumitru

ing.Gorea Maria

1997

Cuprins

Introducere	4
1. Considerații generale asupra sintezei și caracteristicilor maselor ceramice în sistemul BaTiO_3 utilizate ca dielectrice	7
1.1. Definirea și clasificarea materialelor dielectrice	7
1.2. Ceramica dielectrică din grupa I	12
1.2.1. Dielectrice cu constante joase	12
1.2.2. Dielectrice cu constante medii	12
1.2.3. Dielectrice cu constante mari	12
1.2.4. Ceramica de bioxid de titan	14
1.3. Ceramica dielectrică din grupa II	16
1.3.1. Structura perovskiților	18
1.3.2. Diagrama de faze a sistemului BaO-TiO_2	19
1.3.3. Structura cristalului de BaTiO_3	22
1.3.4. Proprietățile electrice și funcțiile de utilizare ale materialelor ceramice dielectrice	27
2. Sinteza metatitanatului de bariu - baza ceramicii dielectrice	30
2.1. Sinteza titanatului de bariu prin reacții în stare solidă	30
2.2. Alte metode de sinteză a dielectricilor oxidici	34
2.2.1. Sinteza titanaiților prin coprecipitare	34
2.2.2. Sinteza prin hidroliza în mediu alcoolic (metoda "alcooxid")	37
2.2.3. Sinteza prin "metoda amestecării" lichidelor ("mixing liquids")	39
2.2.4. Sinteza prin metoda hidrotermală	40
2.2.5. Sinteza prin metoda electrochimică	41

2.2.6. Sinteza prin procedeul depunerii chimice din vapori (CVD)	42
2.2.7. Sinteza prin tehnologia sol-gel	44
3. Experimentări proprii pentru sinteza metatitanatului de bariu	
prin reacții în fază solidă	46
3.1. Fluxul tehnologic de obținere a titanaiilor de bariu	46
3.2. Caracterizarea materiilor prime	54
3.3. Sinteza preliminară a componentilor	57
3.4. Caracterizarea titanatului de bariu sintetizat	62
3.4.1. Compoziția fazală	63
3.4.2. Compoziția granulometrică	66
3.4.3. Comportare termică	67
3.4.4. Raportul molecular	70
4. Mase ceramice dielectrice din titanat de bariu	72
4.1. Substanțe feroelectrice	72
4.2. Proprietățile dielectrice ale cristalului și ceramicii de BaTiO ₃	74
4.2.1. Structura de domenii a feroelectricilor	77
4.2.2. Microstructura și domenii feroelectrice	82
4.3. Sinterizarea titanatului de bariu	87
4.3.1. Influența temperaturii asupra gradului de densificare	90
4.3.2. Influența forței de presare asupra proprietăților ceramicii dielectrice	91
4.3.3. Proprietățile fizice, mecanice și electrice ale ceramicii	94
4.4. Obținerea condensatorilor	96
5. Ceramici dielectrice derivate din BaTiO ₃ cu substituții și adaosuri	99
5.1. Soluții solide feroelectrice	99
5.1.1. Substituenți în compuşii de tip perovskit	101
5.1.2. Soluții solide de tip BaTi _{1-x} M _x O ₃	103
5.1.3. Soluții solide de tip Ba _{1-x} M _x TiO ₃	105
5.1.4. Substituții heterovalente în BaTiO ₃	108

5.2. Sinteza și proprietățile ceramicii de BaTiO ₃ cu substituții și adaosuri	109
5.2.1. Compoziția ceramicii și metode de preparare	109
5.2.2. Proprietățile structurale ale ceramicilor	116
5.2.3. Proprietățile fizice și electrice ale ceramicilor	154
5.3. Interpretarea rezultatelor	158
6. Concluzii	163
Bibliografie	168

INTRODUCERE

Dielectricii, în sensul original al cuvântului sunt materiale neconducătoare de electricitate dar cu proprietăți importante care au condus la introducerea lor în practică cu diverse funcții de utilizare: dielectric pentru condensatoare de cuplare și decuplare, piese electroizolante în circuitele integrate, amplificatoare dielectrice de curent sau tensiune, modulatele electrice și diverse tipuri de transductoare.

Cea mai importantă proprietate a materialului dielectric, din punct de vedere practic, este aceea de a-și „crește cantitatea de sarcini electrice de pe două plăci încărcate cu sarcini opuse”, când dielectricul este introdus între aceste plăci, deci crește capacitatea condensatorului chiar dacă el este menținut la același potențial.

Interpretarea, din punct de vedere molecular, a acestui fenomen este că, deși sarcinile pozitive și negative dintr-o moleculă a dielectricului nu pot fi separate complet una de cealaltă, ele se separă, totuși, sub influența câmpului electric exterior aplicat sau sunt separate, cum este cazul majorității moleculelor complexe. Câmpul electric concentrează aceste sarcini, astfel că la suprafața dielectricului apar sarcini necompensate care favorizează înmulțirea sarcinilor electrice de pe plăci. Studiul acestui fenomen și a dependenței lui de temperatură dă informații despre structura moleculară a dielectricului.

În acest sens, deosebit de important pentru dezvoltarea materialelor cu asemenea proprietăți și explicarea fenomenelor prezente în ele sunt direcțiile de investigare care cuprind preocupări în domeniul sintezei materialelor, studiul proprietăților chimice, a impurităților prezente și adăugate, condițiile de reacție, studiul teoretic și experimental al proprietăților structurale, mecanice, termice și electrice, integrarea dielectricului în dispozitive electrice și electronice în funcționare, precum și introducerea în fabricație a noi materiale dielectrice ceramice.

Comportarea dielectrică a acestor materiale este, în multe privințe, analogă cu comportarea materialelor feromagnetice și de aceea ele se numesc substanțe feroelectrice sau simplu feroelectrici.

Primul solid identificat ca feroelectric în anul 1921 este sarea Rochelle, sarea de sodiu și potasiu a acidului tartric având formula $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ care are proprietăți feroelectrice numai în intervalul de temperatură -18°C la 23°C , deci are două temperaturi de tranziție [1, 2].

Mai târziu, în 1935, Buch și Scherrer descoperă proprietățile feroelectrice ale fosfatului biacid de potasiu KH_2PO_4 și izomorfii acestuia. Spre deosebire de sarea Rochelle sau Seignette, KH_2PO_4 are o singură temperatură de tranziție la 123K.

De cel mai mare interes și cu cele mai multe aplicații practice este feroelectricul numit titanatul de bariu BaTiO_3 . Prima idee despre proprietățile dielectrice neobișnuite în oxizii refractari componenți ai ceramicii a reieșit din lucrarea lui Thurnauer și Deaderich în 1941 într-o serie de compoziții de oxid de bariu-oxid de titan [4]. Ceramica dielectrică în sistemul BaO-TiO_2 a luat o amploare deosebită începând cu componentul simplu BaTiO_3 apoi soluțiile solide ale acestuia cu diverși compuși, compozitele pe bază de titanati iar în ultimii ani și ceramica bazată pe compușii cu un raport molar BaO/TiO_2 mai mare de 4 [3].

Ceramicile dielectrice reprezintă o ramură importantă în domeniul ceramicilor cu vocație electrică. Societatea Americană de Ceramică a subliniat importanța acestor materiale în cadrul Simpozionului Internațional de Ceramici Dielectrice, care a avut loc în 1994 și la care s-au prezentat peste 80 de lucrări în acest domeniu.

Ceramica cu vocație electrică a răspuns prompt la cerințele impuse de dezvoltarea rapidă a industriei de componente electrice și electronice și există încă multe perspective de noi materiale performante care să poată funcționa ca și filtre de frecvență, condensatori, inductori și elemente distribuite de semnal.

Cerințele pentru astfel de ceramici sunt:

- constantă dielectrică ridicată,
- pierderi dielectrice reduse, reprezentate de $\operatorname{tg} \delta$ în care δ este unghiul de pierderi și în consecință un factor de calitate Q ridicat.
- coeficient mic de variație cu temperatura a frecvenței de rezonanță și a constantei dielectrice.

Constanta dielectrică ridicată (ϵ) va reduce raportul dintre dimensiunea circuitului global și dimensiunea componentului iar factorul de calitate Q ridicat va minimiza pierderile în circuite.

Aceste cerințe electrice care condiționează aplicabilitatea ceramicilor ca materiale dielectrice în circuite cu destinații speciale sunt legate de asigurarea unor cerințe de ordin fizic, compozițional, structural.

În acest context scopul tezei de doctorat este de a prezenta modul de sinteză a ceramicilor dielectrice în sistemul BaO-TiO₂, realizarea și caracterizarea materialelor cu comportament electric performant cu o compoziție adecvată precum și optimizarea factorilor de procesare.

Rezultatele obținute contribuie la progresul cunoașterii și realizării de dielectrice ceramici cu diverse funcții de utilizare în sensul obținerii practice a unei game cât mai variate de materiale avansate, cu performanțe ridicate dar se constituie și ca bază a unor cercetări ulterioare în acest domeniu de mare interes pentru civilizația tehnică actuală și viitoare și care este departe de a-și fi epuizat potențialul în acest domeniu atât din punct de vedere teoretic cât și practic.

CAP.1. Considerații generale asupra sintezei și caracteristicilor maselor ceramice în sistemul BaO-TiO₂ utilizate ca dielectrice.

1.1. Definirea și clasificarea materialelor dielectrice

Dielectricele sunt materiale care se caracterizează prin stări de polarizație electrică cu funcție de utilizare.

Prin stare de polarizație electrică se înțelege starea materiei caracterizată prin momentul electric al unității de volum diferit de zero [1].

Starea de polarizație electrică poate fi temporară dacă depinde de intensitatea locală a câmpului electric în care este situat dielectricul și permanentă dacă nu depinde de intensitatea locală a câmpului electric.

Polarizarea temporară poate fi:

- polarizare de deplasare (electronică sau ionică);
- polarizare de orientare dipolară.

Polarizarea de deplasare electronică reprezintă deplasarea limitată și elastică, sub acțiunea câmpului electric, a învelișurilor electronice ale atomilor dielectricului (fig.1.1.a).

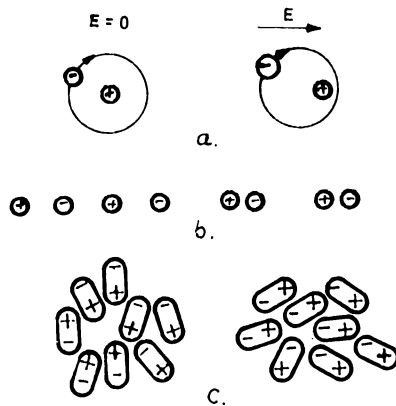


Fig.1.1. Polarizarea temporară a dielectricilor.

În general, materialele care prezintă numai polarizare de deplasare electronică sunt denumite materiale nepolare.

Polarizarea de deplasare ionică (atomică) reprezintă deplasarea limitată și elastică sub acțiunea câmpului electric a ionilor dielectricului (fig. 1.1.b). Acest mecanism de polarizare este specific dielectricilor cu legături preponderent ionice.

Polarizarea de orientare dipolară reprezintă orientarea pe direcția câmpului electric aplicat a momentelor electrice existente în material, momente electrice care, în absența câmpului, sunt distribuite aleatoriu sub influența energiei termice (fig.1.1.c). Polarizarea de orientare dipolară este tipică materialelor ale căror molecule prezintă moment electric propriu (molecule polare).

Polarizarea permanentă poate fi:

- spontană (piezoelectrică);
- piezoelectrică.

Polarizarea spontană reprezintă ordonarea dielectrică care apare, pe domenii de temperatură în structuri necentrosimetrice cu axă polară în absența câmpului electric exterior, din condiții de minimizare a energiei libere a structurii (fig. 1.2.a)

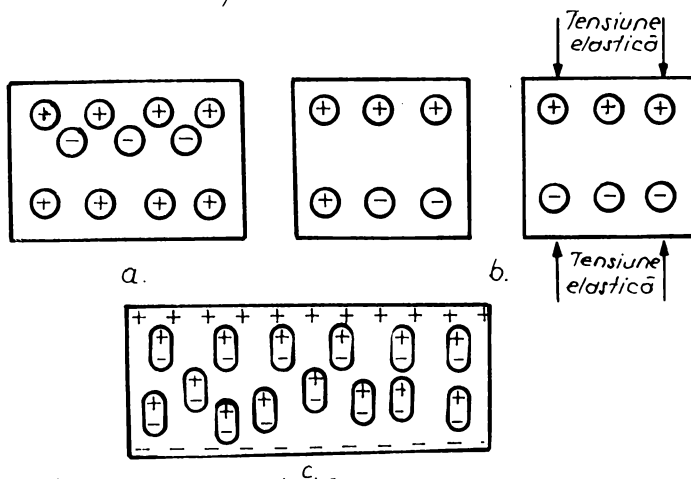


Fig.1.2. Polarizarea dielectricilor.

Deoarece energia liberă este dependentă puternic de temperatură, starea de polarizație spontană va depinde, de asemenea, de temperatură, motiv pentru care acest mecanism de polarizare este denumit polarizare piroelectrică.

Polarizarea piezoelectrică reprezintă polarizarea care apare sub acțiunea tensiunilor mecanice aplicate structurii (fig.1.2.b). Cristalele care prezintă polarizare sub acțiunea tensiunilor mecanice (efect piezoelectric direct) posedă, de asemenea, și proprietatea de deformare a structurii cristaline sub acțiunea câmpului electric exterior (efect piezoelectric invers).

Stări de polarizație cvasipermanente (denumite polarizări de tip electret) pot fi create în anumite tipuri de dielectrici prin tratament termic în câmp electric (termoelectret, fig.1.2.c), iluminarea în prezența câmpului electric (fotoelectret), iradierea cu radiații β (pseudoelectret).

De menționat că, într-un dielectric își manifestă prezența în majoritatea cazurilor nu numai unul ci mai multe dintre mecanismele de polarizare. Astfel, toate tipurile de polarizare permanentă sunt însoțite și de polarizarea de deplasare electronică; polarizarea structurală se adaugă în anumite cazuri polarizării de deplasare ionice, etc.

Mecanismele de polarizare prezentate condiționează principalele funcții pe care le îndeplinesc dielectricii, funcții, care îi fac utilizabili în electronică. În tabelul 1.1 sunt sistematizate aceste funcții, efectele fizice care le condiționează, precum și principalele utilizări [1].

Tabelul 1.1

Funcțiile dielectricilor	Efecte fizice care condiționează funcția	Utilizări
Funcția de dielectric pentru condensatoare	Polarizarea dielectricului	Dielectric pentru condensatoare discrete. Dielectric pentru condensatoare în circuite integrate.
Funcția de izolație electrică	Pierderi minime în dielectric	Piese electroizolante discrete. Impregnarea, umplerea sau protecția componentelor discrete și circuitelor integrate.
Funcții neliniare sau parametric	Neliniaritatea polarizării feroelectricilor	Amplificatoare dielectrice. Stabilizatoare dielectrice de curent sau tensiune. Modulatoare dielectrice.
Funcția de traductor piezoelectric	Polarizarea piezoelectrică	Traductoare de energie mecanică-energie electrică și invers. Dispozitive piezoelectrice cu undă elastică de volum (rezonatoare, filtre, transformatoare). Dispozitive piezoelectrice cu undă elastică de suprafață (filtre trece-bandă, filtre optimale), linii de întârziere, codoare și decodeare
Funcția de traductor electrooptic	Efecte electrooptice condiționate de starea de polarizație spontană. Interacție elasto-optică	Dispozitive de afișaj alfanumerice sau analogice. Memorii optodielectrice. Deflectoare pentru fascicule laser.
Funcția de traductor piroelectric	Dependența polarizației spontane de temperatură	Traductoare piroelectrice. Detectoare de unde milimetrice și submilimetrice.
Funcția de electret	Polarizare cvasipermanentă indusă	Generatoare de câmp electrostatic. Microfoane cu electret.

Utilizarea materialelor ceramice cu proprietăți dielectrice se bazează pe valoarea constantei dielectrice ϵ , care este un parametru de material și arată de câte ori crește capacitatea C_0 a unui condensator plan dacă spațiul dintre armături este umplut cu materialul respectiv $C = \epsilon \cdot \epsilon_0$.

Materialelor dielectrice li se cere un bun cuplaj între armături, o rezistență a tensiunii suficientă și proprietăți mecanice modeste. În acest sens se vor impune următoarele condiții din punct de vedere al ceramicii:

- unghi de pierderi scăzut;
- variația bine definită a constantei ϵ cu temperatura - coeficient de temperatură

$$\epsilon_{\theta} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{d\theta}$$

- densitate bună în raport cu tensiunea de funcționare

Conform valorii constantei dielectrice, materialele dielectrice ceramice se pot diviza în două grupe [5]:

Grupa I cu $15 < \epsilon < 180$ și

$$\text{tg } \delta < 5 \cdot 10^{-4}$$

Aceste produse se utilizează pentru condiții de supratensiune pentru că au pierderi dielectrice mici. Ele se folosesc la construcția condensatorilor cu circuite rezonante cu slabă capacitate dar stabilitate ridicată în timp și față de temperatură, deoarece coeficientul de temperatură este în acord cu cel al inductanțelor și capacității parazite ale circuitului rezonant pentru ca frecvența de rezonanță a circuitului să fie stabilă de la -55°C la $+150^{\circ}\text{C}$.

Materialele din această categorie sunt metatitanații din sistemul ilmenit sau rutil combinat cu zirconiu.

Grupa II, cu $500 < \epsilon < 16000$ și

$$50 \cdot 10^{-4} < \text{tg } \delta < 500 \cdot 10^{-4}$$

Aceste produse au constanta dielectrică foarte ridicată dar supratensiunea lor este slabă și se folosesc pentru condensatoare de decuplare. Capacitatea lor variază cu temperatura și de aceea li se cere doar o capacitate minimă între temperaturile extreme de funcționare.

În această categorie intră familia "perovskiților" al cărui tip reprezentativ este titanatul de bariu - BaTiO₃.

Conform altor autori [6] și cercetări mai recente s-a arătat că constanta dielectrică poate atinge valori de 200.000, în acest caz fiind vorba de constante dielectrice aparente ale materialelor pe bază de titanat de bariu transformate în semiconductori prin reducere sau dopare corespunzătoare.

1.2. Ceramică dielectrică din grupa I

Este ceramica destinată fabricării condensatoarelor utilizate în circuite care implică stabilitate înaltă și pierderi dielectrice reduse într-un interval cât mai larg de temperatură.

1.2.1. Dielectrics cu constante joase

Constanta dielectrică $\epsilon = 15$ o au titații de magneziu MgTiO₃ și Mg₂TiO₄ preparați din amestecuri stoechiometrice de MgCO₃ și TiO₂ și arse la temperaturi de 1350-1450°C. Au pierderile dielectrice cele mai mici $\text{tg } \delta < 1 \cdot 10^{-4}$.

1.2.2. Dielectrics cu constante medii

În această grupă intră materialele cu $30 < \epsilon < 80$ reprezentate de combinațiile ZrO_{2x}·TiO_{2(1-x)} cu puține adaosuri alcalino-pământoase și fondanți (ZnO, Pb₃O₄).

Coeficientul de temperatură, în funcție de compoziție, variază de la 0 la $70 \cdot 10^{-6}$ iar tangenta unghiului de pierderi atinge $5 \cdot 10^{-4}$ pentru rutil. Dar bioxidul de titan pur este foarte sensibil la reducere devenind un semiconductor de tip n și deci nu va satisface funcționarea la 100°C deoarece crește mult $\text{tg } \delta$ cu temperatura la ceramicile de TiO₂ ușor reduse.

1.2.3. Dielectrics cu constante mari

Acești dielectrics au $80 < \epsilon < 150$ și sunt combinații de tip TiO_{2x}·CaTiO_{3(1-x)}, având tangenta unghiului de pierderi acceptabil la rece dar și pericolul de reducere. De asemenea titanatul de calciu CaTiO₃ cu $\epsilon = 180$, bine cristalizat, care este greu de fritat deoarece se ajunge la temperaturi

de 1450°C și ciobul rămâne poros.

Ca și dielectricii de tip I au apărut unele derivate cum sunt combinațiile $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ și cele de tip "sfen" sau "titanit" CaSrTiO_5 .

Combinațiile $\text{MgTiO}_3\text{-SrTiO}_3$.

Titanatul de magneziu este un ilmenit iar titanatul de stronțiu este un perovskit cubic în domeniul de temperatură folosit. Soluția solidă între ele este dificil de realizat și deci rezultă o ceramică din doi componenți reuniți de fază vitroasă, proprietățile generale vor fi deduse din concentrații de volum γ_1 și γ_2 de formulele Lichtenecker.

În $\epsilon = \gamma_1 \ln \epsilon_1 + \gamma_2 \ln \epsilon_2$ iar coeficientul de temperatură devine

$$\epsilon_{\theta} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\theta} = \gamma_1 \epsilon_1 + \gamma_2 \epsilon_2$$

cu $\epsilon_1 = 15$ și $\epsilon_{\theta} = +100 \cdot 10^{-6}$

și $\epsilon_2 = 160$ și $\epsilon_{\theta} = -1600 \cdot 10^{-6}$ în grosime.

Prin această metodă s-au obținut materiale dielectrice cu $\epsilon = 20-65$ și cu coeficienți de temperatură variind de la 0 la $-750 \cdot 10^{-6}$.

Dificultatea metodei constă în obținerea unei fritări corespunzătoare la temperaturi de 1450°C pentru a nu exagera procentul de fondant care scade constanta dielectrică.

Avantajul constă în faptul că cei doi titanați sunt foarte stabili și puțin reductibili iar pierderile dielectrice sunt foarte bune chiar la încălzire. Din acest material se realizează condensatoare de recepție cu $\epsilon = 75$ funcționând continuu la 200°C, sub tensiune de 250 V fără incidente.

Combinații de tip "sfen" sau "titanit" CaSrTiO_5

Ceramicile din această categorie au fost realizate din combinații ale sfenului cu rutilul prin îmbogățirea progresivă în bioxid de titan iar coeficienții de temperatură trec de la $\epsilon_{\theta} = +1200 \cdot 10^{-6}$ ($\epsilon = 30$) pentru sfen pur, la $-750 \cdot 10^{-6}$ ($\epsilon = 90$) pentru rutil pur.

Titanitul CaSrTiO_5 dă constante dielectrice de $\epsilon = 70$ și coeficientul de temperatură $\epsilon_{\theta} = 0$ iar pierderile dielectrice $\text{tg } \delta < 10 \cdot 10^{-4}$.

Aceste materiale ceramice au fost dezvoltate datorită constantei

ridicate și a coeficientului de temperatură nul, uneori cu substituții parțiale de Sr la Ca.

1.2.4. Ceramica de bioxid de titan

Masele din care se execută condensatorii ceramici de tip I se încadrează în sistemele: TiO_2 ; $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$; $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-CaTiO}_3$; $\text{CaSrO}_3\text{-CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$; $\text{LaAlO}_3\text{-CaTiO}_3$; $\text{BaTiO}_3\text{-ZnO}\cdot 3\text{TiO}_2$. Aceste substanțe se obțin pe cale chimică urmată de tratament termic. Baza lor o alcătuiesc oxizii respectivi TiO_2 , ZrO_2 , MgO , SrO , Al_2O_3 , La_2O_3 din care se sintetizează faza cristalină necesară în decursul procesului tehnologic.

Permeabilitatea dielectrică ridicată la o serie de materiale a permis să se reducă mult gabaritul și greutatea condensatoarelor [7]. Oxidul de bază în realizarea acestor mase este TiO_2 a cărui proprietăți sunt reglementate în scopul utilizării lui pentru confecționarea condensatorilor.

Bioxidul de titan există sub trei forme cristaline: anatas, brookit și rutil, fiecare din ele se obține pe cale umedă, precipitare și calcinare cu sau fără stabilizator la anumite temperaturi [8].

Obținerea bioxidului de titan industrial se poate face prin hidroliza TiCl_4 rezultând un TiO_2 foarte pur; prin oxidarea TiCl_4 sau dintr-o soluție de complex K_2TiF_6 .

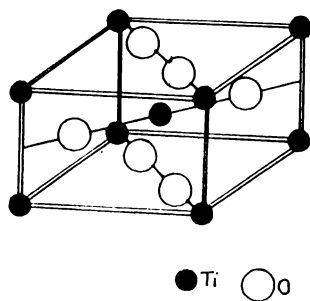


Fig.1.3. Rețeaua rutilului.

Anatasul și rutilul au o structură tetragonală iar brookitul este ortorombic, în ceramică fiind preferată varietatea rutil. Structura rutilului este redată în figura 1.3.

Titanul ocupă colțurile și centrul unei prisme tetragonale iar ionii de oxigen sunt așezați câte doi pe diagonalele a două fețe dreptunghiulare opuse și alți doi la o distanță $a/2$ în interiorul prisme.

Fiecare cation este înconjurat de 6 anioni și fiecare anion de câte 3 cationi, având o coordinare de 6:3.

Constanta dielectrică a bioxidului de titan este ridicată și variază sensibil cu abaterile de la compoziția stoechiometrică $TiO_{2.00}$. Exemplu:

monocristale de $TiO_{2.00}$	rutil natural	rutil sintetic
$\epsilon_{ }$ paralel la axa tetragonală la 19°C	173	180
ϵ_{\perp} perpendicular la axa tetragonală la 19°C	89	90

Constanta dielectrică medie a rutilului în pudră $\epsilon = 110-117$; anatas în pudră $\epsilon = 48$; brookitul natural cristalin $\epsilon = 78$.

La 20°C, bioxidul de titan este un izolator; conductibilitatea sa electrică specifică crește cu ridicarea temperaturii când oxidul devine semiconductor.

Bioxidul de titan este foarte stabil termic și chimic; reducerea la oxizi inferiori se realizează doar la temperaturi relativ ridicate și reducerea la metal se face numai cu reducători puternici. Oxidul de titan dă combinații cu oxizii și acizii tari; alcaliile și carbonații alcalini topiți îl atacă formând titanaiți. TiO_2 suferă o reducere electrolytică; în fondanți $Na_4P_2O_7 + NaCl$, $CaCl_2$, $CaCl_2 + NaCl$ și criolită se obține un amestec de oxizi inferiori. Frecvent TiO_2 se abate de la compoziția stoechiometrică prin eliberare de oxigen. La 1650°C sub vid, oxidul alb $TiO_{2.00}$ trece într-un produs bleu de compoziție $TiO_{1.97}$.

Disociația oxidului sub vid este deja sensibilă între 1100-1200° și se repercutează asupra colorației și proprietăților electrice. În aer disociația nu

este apreciabilă la 1800°C. TiO₂ tehnic prezintă un grad de sensibilitate la iluminare, fenomen reversibil, ce nu se vede la un oxid pur. O fotoreducere a fost pusă în evidență într-o pudră de rutil; rutilul dispersat în glicerină, după o lungă epurare la razele solare, se transformă în oxid inferior Ti₂O₃.

Pentru realizarea acestor produse, alături de TiO₂, care are valoare negativă a coeficientului de temperatură, se introduc componenții care formează compuși cu valoare pozitivă a coeficientului de temperatură a constantei dielectrice și anume MgO, Al₂O₃, ZrO₂, etc.

În timpul tratamentului termic se formează și faze cristaline sub formă de titañați, zirconați ai metalelor alcalino-pământoase, care conferă condensatoarelor proprietățile necesare.

Condensatorii de înaltă tensiune se execută din mase de titan cu adaosuri de SrO, Bi₂O₃, ZrO₂, etc., cel mai utilizat fiind sistemul oxidic ZrO₂-TiO₂ în care există un singur compus binar, ortotitanatul de zirconiu ZrTiO₄.

O importanță deosebită o au soluțiile solide care se formează în sistemul ZrTiO₄-TiO₂; prin modificarea proporției de ZrTiO₄ și TiO₂ se obțin materiale cu valori ale lui ϵ și $TK\epsilon$ variind monoton ceea ce duce la ceramici cu permeabilitate dielectrică între 40 și 80 și coeficientul de temperatură $TK\epsilon$ de la $-100^{\circ}\text{C}^{-1}$ la $50 \cdot 10^{-6}\text{C}^{-1}$.

Prin adăugare de oxid de bariu sub formă de BaCO₃ în cantitate mică, se formează o sticlă bariu-alumino-silicată care are $TK\epsilon$ pozitiv; unele mase ceramice pot conține și CaTiO₃.

Temperatura de ardere a maselor pentru condensatori depinde de compoziția masei și de tipul produsului variind în limitele 1250-1350°C. Ceramica pe bază de TiO₂ se arde în mediu slab oxidant pentru evitarea reducerii titanului la valențe inferioare.

1.3. Ceramica dielectrică din grupa II

Înainte anulului 1940 au fost cunoscute numai două tipuri de fero-electrici: sarea Rochelle și unii tartrați strâns înrudiți și fosfatul biacid de potasiu și izomorfii săi. Prima idee despre proprietățile dielectrice neobișnu-

te în oxizii refractari răspunzători de producerea ceramicii a reieșit din lucrarea lui Thurnauer și Deaderick [9, 10] la American Lava Co. într-o serie de compoziții de oxid de bariu-oxid de titan în 1941. Când aceste materiale au fost testate într-un laborator al Corporației Eric Rezistor s-a observat o constantă dielectrică de 1100, o valoare enormă la acel timp, când rutilul (TiO_2) au o constantă dielectrică de aproximativ 100 era cea mai înaltă valoare cunoscută.

Explorarea detaliată a dielectricilor în sisteme oxidice de bioxid de titan-oxizi alcalino-pământoși a fost întreprinsă de Wainer și colaboratorii la compania Titanium Alloy Mfg. Ei au arătat pikul constantei dielectrice în funcție de temperatură pentru titanatul de bariu și o deplasare a acestui vârf spre o temperatură mai joasă când stronțitul înlocuiește bariul. Circulația acestor informații a fost stopată de începutul războiului. Existența titanatului de bariu ca un perovskit cu proprietăți dielectrice este cunoscută de mult timp în America, Anglia și Japonia. Reiese că, la fel ca multe idei avansate importante apărute în vremuri tulburi, constanta dielectrică ridicată a BaTiO_3 a fost descoperită independent în diferite locuri ale lumii.

Materialele ceramice din această categorie se subîmpart în:

a) ceramica de medie constantă dielectrică cu $\epsilon = 1000 \dots 2000$ și variație redusă a capacității cu temperatura, $\Delta C = \pm 20\%$.

b) ceramică de înaltă și foarte înaltă constantă dielectrică, $\epsilon = 10.000 \dots 15.000 \dots 200.000$, și variația capacității până la 80% din valoarea nominală (la 25°C), în intervalul -40°C la $+80^\circ\text{C}$.

Componentul principal al acestei ceramicii este titanatul de bariu BaTiO_3 forma perovskit ABO_3 .

Caracteristicile dielectrice de bază ale ceramicii de titanat de bariu, BaTiO_3 , sunt constanta dielectrică ϵ și tangenta unghiului de pierdere $\text{tg } \delta$ a căror variație cu temperatura este redată în figura 1.4.

Punctele de tranziție situate la $-90^\circ, 0^\circ$ și 120° pe curba $\epsilon = f(T)$ corespund trecerii unei varietăți alotropice a titanatului de bariu în alta [6].

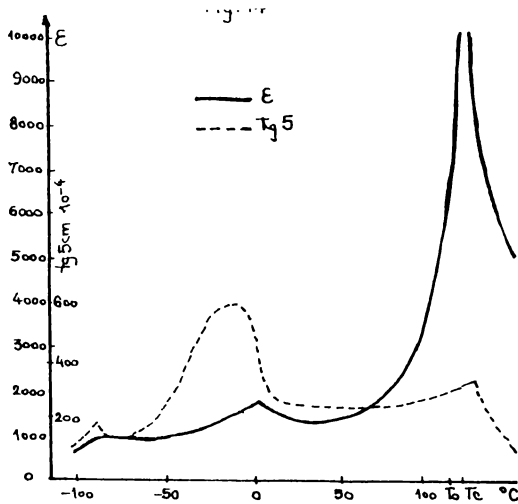


Fig.1.4. Variația constantei dielectrice ϵ și a tangentei unghiului de pierderi dielectrice $\text{tg } \delta$ cu temperatura.

1.3.1. Structura perovskitelor

Formula generală a substanțelor cu structura perovskitului este ABO_3 , neutralitatea electrică a rețelei cere ca sarcinile cationilor A și B să fie respectiv 1 și 5, 2 și 4 sau 3 și 3. Rețeaua este reprezentată de un cub al cărui vârfuri sunt ocupate de ioni A, centrul de ioni B și centrele fețelor de ioni de oxigen ca în figura 1.5.

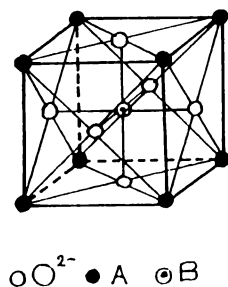


Fig.1.5. Structura perovskitelor.

Astfel, în edificiul cristalin format de rețele suprapuse fiecare ion A

care aparține de 8 goluri este înconjurat de 12 ioni oxigen, iar fiecare ion B de 6 ioni de oxigen, ionul B ocupă un gol octaedric.

Pentru ca rețeaua să fie stabilă trebuie ca sarcina fiecărui anion să fie neutralizată local; suma valențelor electrostatice corespunzând diverselor legături și aplicarea regulii valențelor electrostatice arată ca fiecare ion oxigen este legat de 4 ioni A și doi ioni B.

În structura ideală, ionii A,B,O sunt sfere tangente și razele lor sunt legate prin relația

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

Structura perovskit există când

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O) \text{ cu } 0,8 < t < 1$$

t - factor de toleranță; pentru $t < 0,8$ apare structura ilmenit.

Aceste relații arată că, cationul B este întotdeauna mai mic decât cationul A. Dimensiunea rețelei cristaline este în mare parte determinată de aceea a octaedrului BO_6 și latura cubului va fi circa 4\AA .

Dacă "împachetarea" rețelei este perfectă (toți ionii sunt în contact) atunci $t = 1$. Dacă $t < 1$, rezultă că ionul A are spațiu de deplasare în interstițiul în care este plasat și, în general, structura respectivă nu este feroelectrică. Din această categorie fac parte compușii cu structură cubică perfectă, cu volum și fețe centrate cum sunt $SrTiO_3$ ($t = 0,97$), $SrZrO_3$ ($t = 0,91$), $BaSnO_3$ ($t = 0,97$), $BaZrO_3$ ($t = 0,96$) etc.

1.3.2. Diagrama de faze a sistemului BaO-TiO₂

Teoretic este ușor de imaginat un cristal sau o ceramică de titanat de bariu ideală dar în practică prezintă importanță deosebită procesele chimice de obținere a materialului având în vedere că avem un material deosebit de sensibil la influențe fizice și chimice.

Diagrama de fază pentru sistemul BaO-TiO₂ [11] este redată în figura 1.6.

Forma hexagonală este stabilă la peste 1460°C iar forma cubică sub această temperatură. Totuși s-au întâlnit ceramici care conțin faza hexagonală, fie datorită impurităților (fier) fie ca urmare a dezechilibrului. Metasta-

bilitatea în sistemele ceramice nu este un fapt neobișnuit deoarece se folosesc, cu precădere față de condițiile care asigură adevăratul echilibru, reacția și sinterizarea relativ rapidă a stării solide. Pe partea bogată în titan a BaTiO_3 există o regiune de soluție solidă de aproape 3 moli% înaintea apariției fazei BaTi_3O_7 , acesta reprezintă un perovskit cu goluri în poziția A și goluri de oxigen compensator. Compusul de topire incongruent BaTi_2O_5 este instabil sub 1210°C și nu se întâlnește în mod obișnuit în reacțiile în stare solidă.

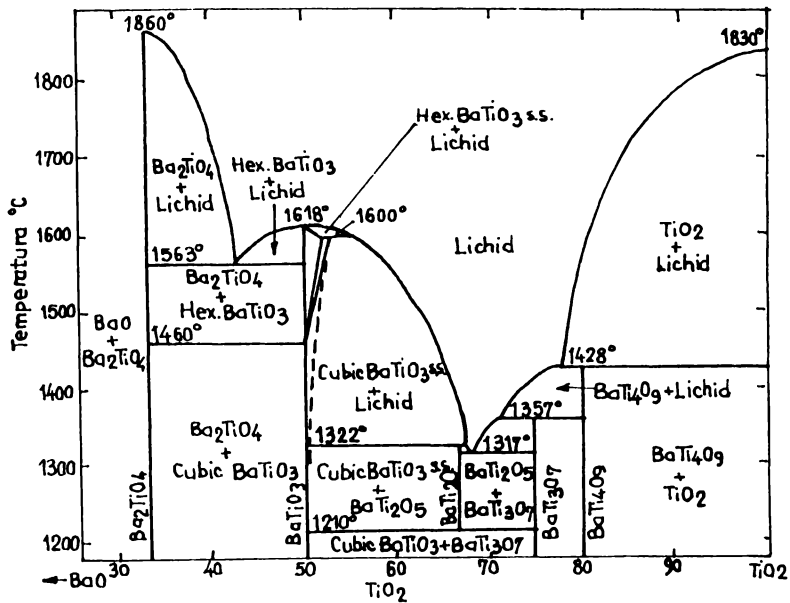


Fig.1.6. Diagrama de faze a sistemului BaO-TiO₂.

Cea mai comună metodă de obținere a BaTiO_3 este prin reacția în stare solidă între BaCO_3 și TiO_2 (anatas sau rutil). Reacția începe în aer prin formarea inițială a BaTiO_3 la granița TiO_2 cu BaCO_3 , după care procesul este controlat de difuzie [12]. Pe măsură ce reacția progresează, BaTiO_3 și

BaCO₃ reacționează dând Ba₂TiO₄ până la consumarea BaCO₃. Formarea Ba₂TiO₄ este inhibată sub 1100°C de prezența atmosferei de CO₂. Reacția este însă mult mai complexă. S-a obținut o reacție completă sub 1200°C în mai multe ore dar se recomandă temperatura de 1350°C [12,13].

Neomogenitatea amestecului și reacția incompletă vor da mici cantități de Ba₂TiO₄ și BaTi₃O₇ precum și alte faze. De exemplu, o atmosferă care conține granule de 2 μm de Ba₂TiO₄ și BaTi₃O₇ în raportul de obținere a BaTiO₃ a fost arsă la temperaturi de până la 1520°C pentru realizarea unei reacții complete. Mostră mai conține urme detectabile (>4%) de Ba₂TiO₄ și BaTi₃O₇. Ba₂TiO₄ este periculos deoarece este higroscopic și se descompune prin umflare în aer umed. Se constată însă că ceramica de titanat de bariu care conține Ba₂TiO₄ are bune proprietăți dielectrice și piezoelectrice când este proaspăt arsă și polarizată. Dar, cu trecerea timpului cresc pierderile dielectrice și se va produce fisurarea și crăparea ceramicii ca urmare a umflării Ba₂TiO₄, care se descompune. În practică se poate testa astfel ceramica de titanat de bariu prin menținerea 24 ore în apă și apoi măsurarea pierderilor dielectrice. Detectarea fazelor nedorite în BaTiO₃ se face și prin difracție cu raze X. Pot apare însă și faze cu oxizi alcalino-pământoși în ceramica de BaTiO₃ cum ar fi Ca²⁺ și Sr²⁺; Sr₂TiO₄, BaCaTiO₄, Sr₃Ti₂O₇, Ba₃Ca₂Ti₂O₉, Ca₃Ti₂O₇, etc., din care unele prezintă higroscopie puternică [13].

Apariția fazei hexagonale nedorite ar putea avea o primă cauză "supraarderea". Arderea trebuie menținută sub 1460°C, dacă e posibil, iar timpii de expunere peste această temperatură să fie scurți. Același efect îl are oxigenul insuficient sau prezența unor agenți reducători. Va rezulta o ceramică puternic conducătoare iar revenirea la faza cubică se produce la răcire dar aceasta poate să nu fie completă la răcirea rapidă, mai ales [14].

Impuritățile de Fe, Cr, Mn, V, Co, Ru, Rh, Ir, Tb, Er și Yb stabilizează forma hexagonală [15].

Înlocuirea Ti^{4+} cu ioni cu valențe mai mari ridică temperatura de tranziție cubic-hexagonală, în timp ce ionii cu valențe mai mici o coboară [16].

Cu excepția metalelor tranziționale, cea mai mare parte a substituenților implicați inhibă formarea fazei hexagonale. Chiar și Si^{4+} are acest efect. Dar nu există nici o substituție pentru Ba^{2+} care să favorizeze polimorfismul hexagonal. Substituția Sr^{2+} și Ca^{2+} inhibă formarea fazei hexagonale ca și pământurile rare. Deoarece nici un alt compus perovskit cu excepția $CaCdCl_3$ nu are o formă izostructurală cu $BaTiO_3$ hexagonal, soluțiile solide practic cu orice alt compus perovskit vor inhiba polimorfismul hexagonal.

1.3.3. Structura cristalului de $BaTiO_3$

Titanatul de bariu - $BaTiO_3$ - are două structuri de bază:

- forma perovskit - care la anumite temperaturi este feroelectrică și este forma ceramică obișnuită;
- forma hexagonală - neferoelectrică, stabilă peste $1460^\circ C$ și care poate persista metastabil la temperatura camerei [4].

Feroelectricitatea apare numai în compușii de tip perovskit pentru care, la temperaturi inferioare unei temperaturi de tranziție T_c , apar mici deformații de la rețeaua cubică prezentată în figura 1.7.

Distorsiunile rețelei cubice pot fi de două tipuri:

- distorsiuni cu descentrarea ionului B în octaedrul de oxigen; aceste distorsiuni sunt identice pentru toate celulele elementare, adică periodicitatea rețelei rămâne aceeași, toți compușii aparținând acestei familii sunt feroelectrici; din această clasă fac parte următoarele cristale cu simetrie tetragonală pentru temperaturi inferioare temperaturii Curie: $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$. În cazul $BaTiO_3$, deplasările ionului B (titan) nu sunt întâmplătoare, ci ele se produc după anumite direcții privilegiate în raport cu elementele de simetrie ale noului sistem cristalin, acestea sunt: axele de ordin 4 în faza tetragonală, axele de ordin 2 în faza ortorombică, axele de ordin 3 în faza romboedrică; deplasările ionului B presupune o modificare importantă a forțelor de legătură interatomice, în particular o creștere a caracterului covalent al legăturilor B-O;

- distorsiuni cu îngrămădirea octaedrilor de oxigen; în acest caz, distorsiunile a două celule elementare adiacente sunt pe direcții diferite și periodicitatea rețelei distorsionate este un multiplu al periodicității rețelei cubice originale; asemenea deformații survin dacă ionii A au raze mici (de ex.: Na, Ca, Cd) neocupând exact spațiul liber dintre octaedri de oxigen, octaedrii au în acest caz, tendința de a pivota în jurul centrului lor de greutate în scopul micșorării distanței A-O. De obicei apare și o ușoară deformare a octaedrilor și o deplasare a ionului A în raport cu centrul de greutate al octaedrului. Acest tip de distorsiune duce la apariția unei suprastructuri în rețea. Din această clasă fac parte cristalele care posedă polarizație spontană fără a fi feroelectrice (ex. PbZrO_3) sau cristalele fără polarizație spontană, dar cu o puternică polarizație temporară (ex. CaTiO_3 , CdTiO_3).

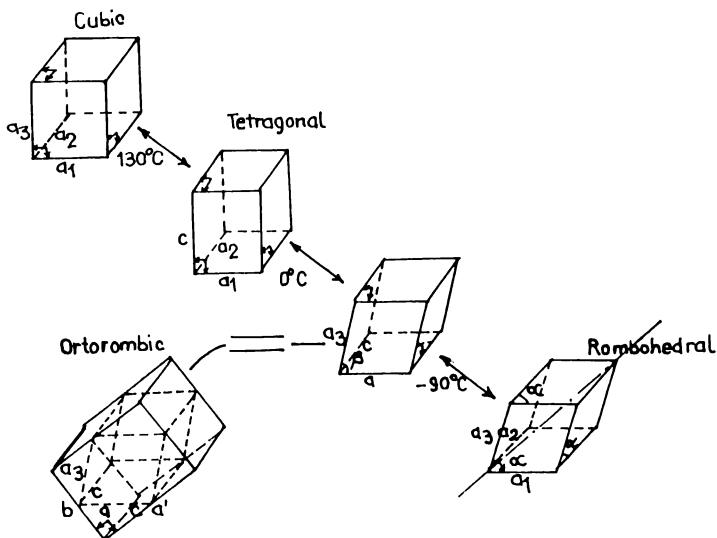


Fig.1.7. Deformarea celulei elementare a BaTiO_3 în formele ei polimorfe.

La 130°C celula formei perovskit se alungește pe o margine și devine tetragonală $c/a > 1$, (aproximativ 1,01).

În această tranziție apar anomalii dielectrice extreme, semnalând instalarea feroelectricității și înlocuirea structurii cubice centro-simetrice cu una polară.

Continuându-se răcirea la 0°C apare o altă transformare polimorfă, rețeaua se alungește pe o față diagonală rezultând o structură pseudomonoclinică, care în realitate este ortorombică. La temperaturi și mai scăzute are loc a treia transformare într-o celulă romboedrică, pe o diagonală a rețelei.

Aceste trei forme poliforme feroelectrice au fost explicate de Kay și Vousden [17] cu dislocarea ionului central Ti^{4+} din octaedrul de oxigen spre unul, doi sau trei din cei șase ioni de oxigen adiacenți pe măsura coborârii temperaturii. S-a verificat însă că ionul Ti^{4+} în structura tetragonală se mișcă fizic în fază cu un câmp electric aplicat [18].

În figura 1.8 este redat modul de variere a parametrilor de rețea în funcție de temperatură.

La fiecare inversare, la ridicarea sau coborârea temperaturii intervine histerezisul termic. Temperaturile exacte de tranziție și mărimea histerezisului termic depind de viteza de variație a temperaturii, de mărimea cristalinului, de condiția de stres și de puritatea materialului.

Tranzițiile din ceramică sunt similare ca natură cu cele ale cristalului dar nu sunt la fel de distincte.

Un mare interes teoretic a suscitat modul de trecere la starea feroelectrică a titanatului de bariu, dacă se produce un "salt" sau o deformare treptată pornind de la zero. Prima dovadă că trecerea este de primul ordin a furnizat-o difracția cu raze X, demonstrându-se discontinuitatea raportului c/a și coexistența a două faze peste intervalul de temperatură de 7°C.

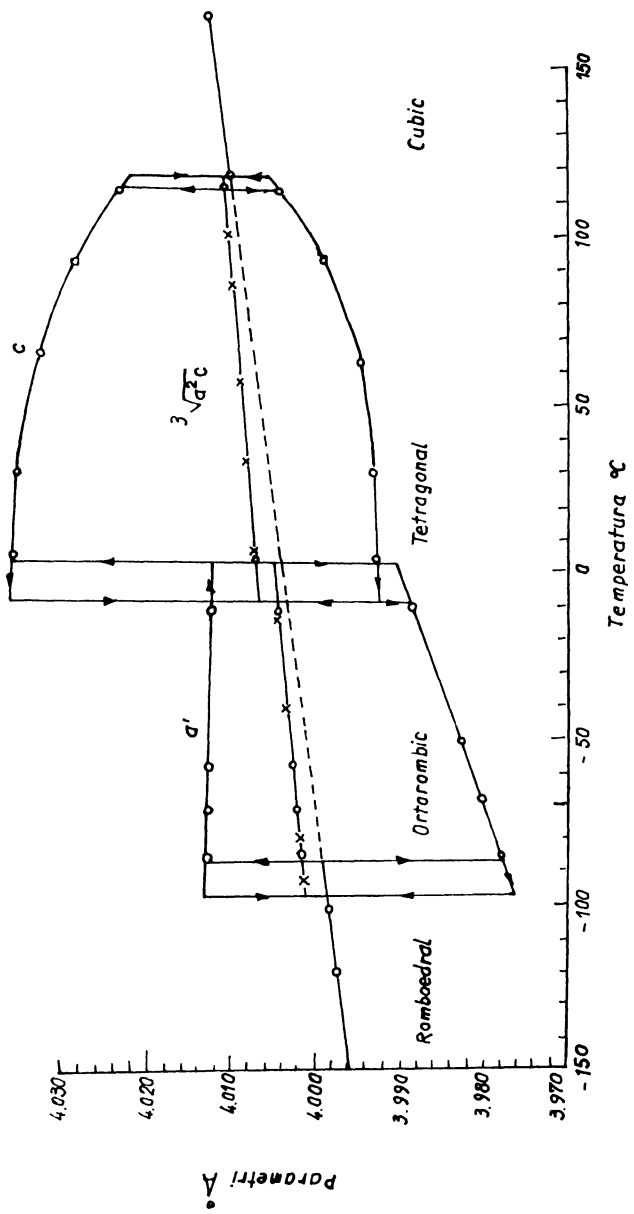


Fig.1.8. Parametri de rețea ai BaTiO₃ în funcție de temperatură.

Contra-dicțiile au continuat mult timp datorită faptului că mostrele ceramice de BaTiO₃ având grade diferite de calitate și puritate, în ele tranzițiile nu s-au definit clar. Discontinuitățile existente în dilatarea termică a ceramicii de titanat de bariu indicate în figura 1.9. confirmă faptul că toate tranzițiile sunt de primul ordin.

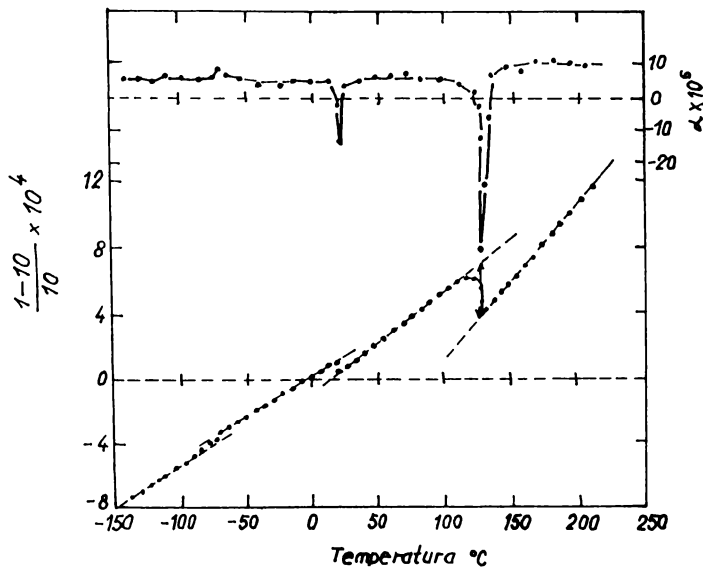


Fig.1.9. Dilatarea termică și coeficientul de dilatare termică al ceramicii de BaTiO₃.

Temperaturile de tranziție sunt influențate de câmpul electric aplicat ceramicii de BaTiO₃ precum și de presiune.

Conform principiului lui Le Chatelier, dacă direcția unui câmp electric coincide cu direcția polară a uneia din fazele alternative, ea va favoriza existența acelei faze și va extinde intervalul de temperatură; la punctul Curie este favorizată faza feroelectrică.

În condițiile de stres mecanic aplicat se modifică și temperaturile de tranziție. Într-o mostră ceramică, sistemele de stres pe fiecare cristalit sunt complexe și devin și mai complexe prin mișcările compensatoare ale limitei

domeniului. Deci, măsurătorile pe monocristale prezintă interes, ceramica având efecte care sunt, de obicei, similare calitativ.

1.3.4. Proprietățile electrice și funcțiile de utilizare ale materialelor ceramice dielectrice

1) Funcția de dielectric pentru condensatoare

Interacțiunea unui dielectric izotrop cu câmpul electric este caracterizată de permitivitatea complexă relativă ($\bar{\epsilon}$):

$$\bar{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{\bar{D}}{\epsilon_0 E}$$

unde: D - inducția câmpului electric

E - intensitatea câmpului electric

$\epsilon_0 = 10^{-9}/(36\pi)$ F/m - permitivitatea vidului

ϵ' , ϵ'' - partea reală respectiv imaginară a permitivității complexe.

Un material dielectric cu permitivitate complexă $\bar{\epsilon}$ se introduce între armăturile unui condensator având în vid capacitatea C_0 .

Considerând că, liniile câmpului se închid în întregime prin material (efectele de margine sunt neglijabile), admitanța la bornele condensatorului (\bar{y}) are expresia:

$$\bar{y} = j\bar{\epsilon}wC_0 = w\epsilon''C_0 + jw\epsilon'C_0$$

unde: w - pulsația

C_0 - capacitatea condensatorului în vid.

Deci condensatorul cu material dielectric între armături este echivalent unui condensator fără pierderi, având capacitatea de ϵ' ori mai mare ($C_{ech} = \epsilon'C_0$) și unei rezistențe de pierderi în paralel de valoare $R_{ech} = 1/w\epsilon''C_0$.

Din relațiile de mai sus se observă că partea reală a permitivității complexe relative caracterizează dielectricul din punctul de vedere al capacității sale de a se polariza iar partea imaginară, din punctul de vedere al pierderilor de energie în material.

Principala funcție pe care dielectricul o îndeplinește prin introducerea sa între armăturile condensatorului constă deci, indiferent de mecanismul său de polarizare, în creșterea de ϵ' ori a capacității condensatorului la ace-

leăși dimensiuni geometrice. Proprietatea este larg utilizată atât în tehnica condensatoarelor discrete cât și în cea a circuitelor integrate hibride. Inevitabil, prin introducerea dielectricului în câmp electric, o parte din energia câmpului se disipă în material transformându-se în majoritatea cazurilor în căldură. Energia disipată în unitatea de timp, în material, sub influența și pe seama câmpului electric, constituie pierderile în dielectric.

Se definește ca tangentă a unghiului de pierderi ale materialului, raportul:

$$\operatorname{tg} \delta_c = \frac{P_a}{P_r} = \frac{|U_r|}{|U_c|} = \frac{1}{C_{\text{ech}} R_{\text{ech}}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

unde: P_a și P_r sunt puterea activă și respectiv puterea reactivă la bornele condensatorului;

I_r , I_c sunt intensitățile curenților rezistiv, respectiv capacitiv;

U - tensiunea la borne

Inversul tangentei de pierderi se numește factor de calitate al materialului dielectric

$$Q_c = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta_c} = \omega C_{\text{ech}} R_{\text{ech}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$$

Într-un dielectric anizotrop liniar, permitivitatea complexă relativă se definește ca un tensor de proporționalitate între vectorii inducției și intensitate a câmpului electric.

2) Funcția de izolație electrică

Pierderile în dielectrici fiind în general reduse, valoarea rezistenței echivalente R_{ech} este mare, adică dielectricii îndeplinesc foarte bine funcția de izolație între piese conducătoare de diverse tipuri. Aceste materiale sunt folosite în electronică pentru fabricarea pieselor și subansamblelor electroizolante discrete și pentru impregnarea, umplerea sau protecția componentelor discrete și circuitelor integrate. În acest scop, materialul trebuie să prezinte simultan cu valoarea ridicată a rezistenței de izolație o valoare mică a capacității echivalente pentru a evita cuplajul capacitiv între piesele izolate, în special pentru domeniul frecvențelor înalte.

În câmpuri electrice intense, dielectricul pierde proprietatea sa de izolație prin străpungere dielectrică. Valoarea intensității câmpului la care acest fenomen se produce se numește rigiditate dielectrică. În electronică sunt, în general, necesare rigidități dielectrice mari, condiționate nu atât de tensiuni de lucru ridicate, cât mai ales de grosimi foarte mici ale izolanților.

3) Funcții neliniare și parametrice

Pentru clasa cristalelor feroelectrice, permitivitatea reală relativă este dependentă de valoarea efectivă a câmpului electric alternativ și de intensitatea câmpului electric continuu aplicate dielectricului. Această dependență este utilizată pentru realizarea unor funcții de circuit neliniare și parametrice bazate, în principal, pe aplicarea la bornele unui condensator cu feroelectric nelinier a unei tensiuni de comandă (continuă sau de frecvență joasă) și introducerea acestui condensator într-un circuit de sarcină de frecvență ridicată. În funcție de valoarea tensiunii de comandă, permitivitatea reală a feroelectricului, deci capacitatea condensatorului nelinier va varia, modificând astfel curentul prin circuitul de sarcină. Pe acest principiu se realizează: amplificatoare dielectrice, stabilizatoare dielectrice de curent și tensiune, modulatori dielectrice pentru modulație de amplitudine sau modulație de fază.

4) Funcția de traductor piroelectric

Variația cu temperatura a polarizației spontane a cristalelor feroelectrice permite acestora îndeplinirea funcției de transformare a fluxului incident de energie în energie electrică. Pe acest principiu se realizează traductoarele piroelectrice în infraroșu, precum și detectoarele de unde milimetrice și submilimetrice.

5) Funcția de traductor electrooptic

Proprietățile electrooptice ale cristalelor cu polarizare spontană (cristalele feroelectrice) permit acestora îndeplinirea funcției de modulare comandată electric a intensității unui fascicol luminos transmis sau reflectat de către dielectric. Pe baza acestei funcții se realizează dispozitivele de afișaj alfanumerice sau analogice și memoriile optodielectrice de mare capa-

cite.

Interacțiunea undelor luminoase și a undelor elastice în interiorul sau la suprafața unui mediu dielectric permite realizarea funcției de deflexie, comandată electric, a unui fascicol luminos, care se propagă prin dielectric.

6) Funcția de electret

Polarizația remanentă de lungă durată a electreților permite crearea unui câmp electrostatic în interstițiul dielectric-armătură, câmp util în aparate ca: dozimetre, electrometre, filtre pentru gaze. Variația câmpului electrostatic prin varierea interstițiului permite realizarea traductoarelor de vibrații și a microfoanelor cu electret.

CAP.2. Sinteza metatitanatului de bariu-baza ceramicii dielectrice

2.1. Sinteza titanatului de bariu prin reacții în fază solidă

Metodele de obținere a materialelor ceramice cu proprietăți dielectrice se diferențiază atât prin materiile prime inițiale, prin rutele de procesare a maselor cât și prin proprietățile lor finale care vor defini funcția lor de utilizare. Există în prezent, două mari categorii de procedee de obținere:

a) - metode tradiționale care includ procedeele ce se bazează pe reacții în stare solidă între componentii masei.

b) - metode moderne (precipitare, metoda alcooxid, hidrotermală, sol-gel) prezentate principal în acest capitol.

Reacțiile în fază solidă sunt încă cele mai utilizate în procesarea ceramicilor oxidice cu proprietăți electrice deși dau mase cu proprietăți inferioare celor obținute prin procedeele mai noi de sinteză, datorită posibilității controlului proceselor la nivel industrial și al unor costuri mai scăzute.

În cazul reacțiilor între componentii aflați în stare solidă trebuie avut în vedere faptul că, reactanții participanți se caracterizează prin legarea par-

ticulelor constitutive prin legături puternice, ionice sau covalente, ceea ce necesită un aport de energie exterioară ridicat pentru inițierea și desfășurarea reacțiilor.

Un alt factor important în desfășurarea reacțiilor în stare solidă este realizarea contactului între particulele reactante. Fazele solide își încep reacțiile la nivelul suprafețelor de contact între granule și, ca urmare, orice factor care influențează suprafața de contact între particule (gradul de dispersie, modul de aglomerare, recristalizare, sinterizare) și difuzia reactanților prin stratul de produs format prezintă un interes deosebit [19].

Complexitatea reacțiilor în fază solidă face foarte dificilă o clasificare a acestora [33], dar, după starea de agregare a particulelor participante la proces se deosebesc:

- procese solid-solid;
- procese solid-gaz;
- procese solid-lichid;
- procese solid-lichid-gaz.

Un alt criteriu important de clasificare este cel al tipului procesului elementar determinant de viteză, după care se disting:

- procese controlate de difuzia reactanților;
- procese controlate de viteza reacției chimice propriu-zise;
- procese controlate de nucleația-creșterea cristalelor fazelor rezultate din interacție;
- procese controlate de fenomene de sublimare, adsorbție, etc.

Dar, această clasificare este oarecum incompletă deoarece nu se cunosc mecanismele tuturor proceselor chimice în fază solidă și, de asemenea, unele procese se pot încadra într-o etapă într-un anumit tip de proces, pentru ca în alte etape să necesite altă încadrare.

Etape în realizarea reacțiilor în fază solidă

Reacțiile în fază solidă se realizează în mai multe etape, cu formarea de compuși intermediari ce se regăsesc în produsul final, deci sunt procese incomplete datorită, în special, caracteristicilor granulare ale particulelor.

Principalele etape ale procesului sunt:

Interacția chimică

Procesele se inițiază la suprafața de contact a granulelor reactanților datorită faptului că, pe suprafața lor sunt valențe reziduale nesatisfăcute. Cu creșterea temperaturii particulelor constituente ale rețelelor cristaline primesc energie, devin mobile, se desprind de pe o fază și se "prind" de rețeaua celeilalte faze formându-se produsul de reacție. Desfășurarea în continuare a reacției implică deplasarea substanțelor reactante prin stratul de produs nou format a cărui grosime crește pe măsură ce reacția progresează. Continuarea reacției presupune difuzia unuia dintre reactanți prin acest strat de produs de reacție care, din punct de vedere structural și compozițional are multe defecte, aceasta favorizând difuzia pentru continuarea reacției (difuziunea reactanților prin stratul de produs fiind procesul determinant al vitezei de reacție) [34].

Difuziunea superficială și de volum

Difuziunea superficială (la suprafața exterioară a particulelor) și cea de volum (în interiorul rețelei structurale) sunt procesele care au rolul determinant în desfășurarea reacțiilor în fază solidă. Determinări experimentale au demonstrat că, în cazul unor dimensiuni ale particulelor situate peste o anumită limită, sinteza lor la temperatură se desfășoară practic numai prin difuzie în volum. La scăderea diametrului granulelor unui solid polidispers, la procesul de sinteză crește contribuția difuziei superficiale.

Transferul de substanță se poate desfășura în conformitate cu două mecanisme care nu se exclud.

a) Difuzia prin punctele de contact ale granulelor. Particulele unui component difuzează prin punctele de contact pe granulele celuilalt reactant, la suprafața căruia se formează produsul de reacție.

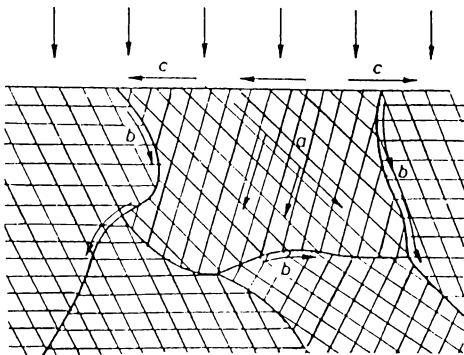


Fig.2.1. Reprezentarea schematică a procesului de difuzie.

- a) difuzia de volum
- b) difuzia de interfață
- c) difuzia de suprafață

b) Difuzia "exterioară".

Particulele unei substanțe trec în spațiul intergranular (prin sublimare, difuzie în fază lichidă) și apoi se depun pe granulele celeilalte substanțe, interacționează și formează produsul de reacție; prin stratul de produs are loc difuzia de volum, reacția continuă în timp ce stratul de produs crește.

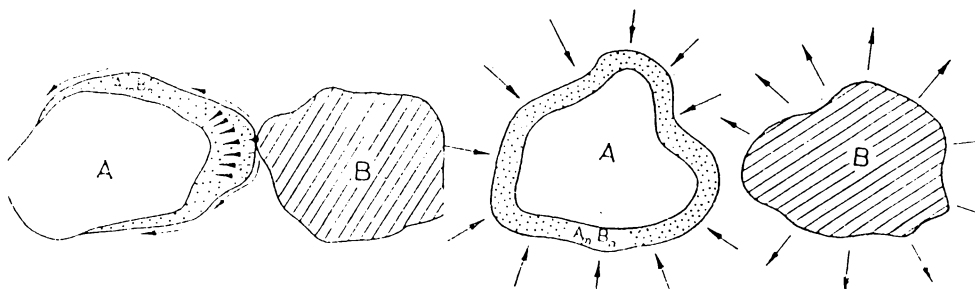


Fig.2.2. Mecanisme de difuzie în sisteme granulare.

Nucleerea și creșterea cristalelor

Pentru reacțiile în stare solidă prezintă o importanță deosebită procesele de apariție și de dezvoltare a centrelor de cristalizare ale produsului de reacție datorită influenței acestei structuri asupra difuziei reactanților prin stratul de produs format.

Condițiile de nucleație sunt foarte variate, iar tipul de nucleație implicat în majoritatea reacțiilor în fază solidă este aceea de "nucleație eterogenă" (formarea de germeni de cristalizare pe interfețe preexistente). Nucleația este, de obicei, localizată pe defecte punctiforme sau asociații ale acestora aparținând rețelei "gazdă", dislocații sau defecte de aranjare.

Creșterea germenilor de cristalizare depinde mult de temperatură. Faza nou creată se caracterizează printr-o concentrație mare de defecte care dispar în mare măsură la creșterea în continuare a temperaturii la care se desfășoară reacțiile în fază solidă.

Factorii care influențează reacțiile în fază solidă și care nu se pot neglija când se discută desfășurarea acestor reacții sunt: starea inițială a reactanților, compoziția granulometrică, temperatura, presiunea, mineralizatorii și prezența în sistem a unor faze lichide sau gazoase. Influența acestor factori va fi discutată în cadrul experimentărilor, la caracterizarea reactanților.

2.2. Alte metode de sinteză a dielectricilor oxidici

Prepararea maselor oxidice dielectrice nu s-a limitat în utilizarea metodelor tradiționale a reacțiilor în fază solidă, ci s-a extins la adaptarea unor metode cunoscute în chimia anorganică și care să aducă avantaje în ceea ce privește reactivitatea componentelor, dimensiunea particulelor și puritatea produsului obținut; evitarea pierderilor (volatilizare) prin reducerea Ti^{4+} și schimbarea stoechiometriei produsului.

2.2.1. Sinteza titanaților prin coprecipitare

Metoda constă în precipitarea ionilor de interes aflați în soluție, formarea precipitatului constând într-un fenomen de autocataliză în mai multe

etape: inițial, prin adăugare de cantități foarte mici de reactiv se formează o soluție a precipitatului care, pe măsura adăugării reactivului devine saturată, apoi suprasaturată. În această stare instabilă se formează germeni de cristalizare prin asocierea unui număr mai mic sau mai mare de ioni sau molecule ale substanței care urmează să precipite. Germeii de cristalizare cresc prin fixare de noi ioni, ajungând la dimensiunea de particule coloidale care se adaugă în agregate mai mari, corespunzând fazei de formare a microcristalelor [20].

Cazul particular al precipitării este coprecipitarea care este o precipitare comună, simultană a ionilor de interes prezenți într-o soluție. Coprecipitarea este posibilă dacă ionii doriți a fi obținuți sub formă de precipitat se obțin cu reactivi comuni și condiții apropiate de temperatură și pH.

Coprecipitarea se poate realiza sub formă de hidroxizi, oxalați sau alte săruri organice insolubile, din soluri organice insolubile, din soluțiile ce conțin ionii metalici respectivi [21, 97, 100].

Ca reactivi de precipitare se pot folosi amoniacul, carbonatul de amoniu, acidul oxalic sau oxalatul de amoniu, care dau produși volatili prin descompunere termică. Pentru a evita impurificarea coprecipitatelor nu se folosesc hidroxizi sau carbonați alcalini (ionii alcalini rămân în masă, îndepărtându-se greu prin spălare). Cu toate că metoda prezintă unele avantaje totuși, ea cere condiții speciale pentru a obține un amestec omogen în timpul coprecipitării, în afară de puritatea substanțelor inițiale. Prin acest procedeu se realizează un amestec mult mai intim de particule fine, dacă precipitarea componentilor independenți are loc la același pH apropiat cu 1-2 unități. O condiție importantă pentru a obține stoechiometriile dorite este aceea a realizării unei coprecipități cantitative.

Avantajul principal al procedurii este că, prin descompunerea la calcinare a precipitatelor de hidroxizi, oxalați, carbonați, se realizează întâi un amestec intim de oxizi în stare amorfă, cu dispersare mare și omogenă, care, prin ridicarea temperaturii reacționează mai ușor și la temperaturi mai scăzute decât cele utilizate la sintetizarea prin reacții în fază solidă; dificul-

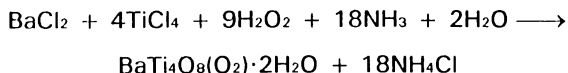
tățile difuziunii în stare solidă se reduc la minim. Deci, metoda coprecipitării și, în general, metodele în soluții, în comparație cu reacțiile în fază solidă prezintă avantajul creșterii vizibile a vitezei de reacție datorită reactivității oxizilor rezultați în stare amorfă într-un amestec omogen perfect și foarte fin dispersat precum și un amestec la nivel molecular al reactanților. De asemenea, temperaturile de calcinare și durata palierelor sunt mult mai reduse decât în cazul în care se pleacă de la amestecul de oxizi sau carbonați din cazul procesării prin reacții în faza solidă.

Materiile prime utilizate ca reactivi inițiali pentru obținerea coprecipitatelor în cadrul sistemului BaO-TiO₂ cu sau fără dopanți sunt, în primul rând, clorurile, de bariu (BaCl₂·2H₂O), TiCl₄, SnCl₄, ZrCl₄, SrCl₂ ș.a.; clorurile metalelor alcalino-pământoase sunt ușor solubile în apă și în alcool.

Ionii de Ba²⁺ sau Sr²⁺ pot fi aduși în sistem și sub formă de hidroxizi [22] Ba(OH)₂·8H₂O sau Sr(OH)₂·8H₂O, sub formă de azotați Ba(NO₃)₂ sau sub formă de acetati, solubili în mediu apos.

Ca agenți de precipitare se pot folosi:

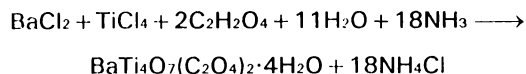
a - amoniacul, care se folosește împreună cu H₂O₂, iar reacția de precipitare este [23]:



Se vor obține tianați de bariu de diferite stoechiometrii, funcție de dozajul materiilor prime, iar numărul de molecule de apă de cristalizare al acestor compuși se pot determina prin analiză termogravimetrică.

b - acidul oxalic, care trebuie folosit în exces de 20% față de cantitatea stoechiometric calculată din reacția chimică, precipită ionii metalici prezenți în soluții sub formă de oxalați.

PH-ul optim de precipitare este 7 și el se controlează prin adaos de NH₄OH, reacția de precipitare fiind:



Produsul de reacție este dependent de raportul molar Ba/Ti inițial.

Etapa de formare a precipitatului, indiferent de materiile prime sau reactivul de precipitare de la care se pornește este importantă pentru că determină morfologia și implicit proprietățile fizice și electrice ale viitorului produs.

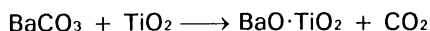
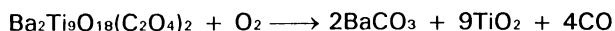
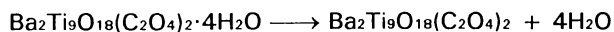
La începutul precipitării se formează cristale de diferite mărimi, deoarece substanța nu se precipită deodată, cantitativ, ci în mod progresiv. Creșterea granulelor de precipitat se produce în timp, scop pentru care în unele cazuri soluția se lasă să stea mai multe ore înainte de filtrare.

Creșterea microcristalelor este favorizată de agitarea soluției în care are loc precipitarea. Prin agitare, cristalele deja formate, se aduc în contact cu noi cantități de ioni din soluție și cristalele cresc.

Creșterea temperaturii favorizează transformarea microcristalelor în cristale mai mari, precipitatele amorfe devin cristaline iar cristalele imperfecte își perfecționează rețeaua cristalină și solubilitatea în soluția de lucru scade.

După perioada de îmbătrânire, precipitatele sunt filtrate, spălate, uscate și calcinate.

Pentru precipitatele de tip $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{18}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obținute, mecanismul descompunerii se poate descrie astfel:



În continuare, reacțiile decurg în succesiunea reacțiilor în fază solidă.

2.2.2 Sinteza prin hidroliza în mediul alcoolic (metoda "alcooxid")

Metoda se numește și "precipitare omogenă în soluții", caz în care ionul precipitant se generează în mod treptat prin reacții cu viteză mică chiar în soluția care conține ionii elementului respectiv.

În aceste condiții, gradul de suprasaturare este mai compact, mai ușor de filtrat și spălat și se poate calcina la temperaturi mai joase.

Materiile prime utilizate în această metodă sunt alcooxidii care pot fi

de proveniență comercială sau obținuți în laborator din reactivi disponibili, alcooxid de Ti din $TiCl_4$.

Pentru sistemul $BaO-TiO_2$, al doilea alcooxid precursor necesar este cel de Ba care se obține pornind de la BaO sau o sare de bariu (clorură) într-o atmosferă de gaz inert [24].

BaO , dozat în funcție de cantitatea de alcooxid necesară, se amestecă și se refluxează cu etanol anhidru timp de 2 ore. Nămolul rezultat se răcește și se ține 12 ore, fiind trecut apoi printr-un filtru de sticlă fritată, iar solvenul alcoolic se îndepărtează prin distilare. Precipitatul rezultat are culoare alb-gălbui-deschis, dar probabil că nu conține numai etoxid de bariu. Uscarea se face de obicei, la $130^\circ C$, timp de 18 ore. Randamentul procedurii este de 65-70% (este procentul de Ba din BaO care se leagă de radicalul alcoolic).

Precipitatul, etoxidul de bariu, este sensibil la vaporii de apă din atmosferă și se stochează la temperatura camerei, dar în atmosferă de gaz inert, iar înainte de utilizare poate fi redizolvat în etanol. Soluția de etoxid de bariu nu este stabilă mai mult de 24 ore cu respectarea unui anumit conținut de bariu. Analizele arată că extractul nu conține numai $Ba(OC_2H_5)_2$, ci este un amestec de etoxizi, dar cu un vizibil deficit de carbon; este de fapt un amestec 1:1 de $Ba(OC_2H_5)_2$ și $Ba_2O(O_2H_5C_2)_2$.

Se pot obține și alți alcooxizi de bariu: metoxidul (cu alcool metilic), izopropoxidul (cu alcool izopropilic) și sunt cu atât mai stabili cu cât radicalul este mai voluminos, dar în aceeași măsură crește dificultatea obținerii acestora.

Pentru obținerea maselor oxidice dielectrice prin metoda alcooxidului, în sistemul $BaO-TiO_2$, dozarea alcooxizilor aportori se realizează în funcție de compuşii doriți în masă după ardere ($BaTi_4O_5$, $Ba_2Ti_9O_{20}$ sau $BaTi_5O_{11}$) și în funcție de conținutul alcooxizilor în Ba^{2+} și Ti^{4+} ; atmosfera în care se desfășoară operațiile să fie de gaz inert.

Acest procedeu (conform unui patent american[101]) este destul de scump și mare consumator de timp dar oferă rezultate reproductibile.

Spre deosebire de reacțiile în fază solidă, materialul obținut prin această metodă are calitatea asigurării unei singure faze cristaline în amestec, funcție de raportul molar Ba/Ti, la o temperatură de 1100°C față de 1300°C la procedeul sus menționat.

Concluzia unui astfel de procedeu este că se pot obține mase oxidice dielectrice, din amestecuri de alcooxizi, cu proprietăți îmbunătățite în ceea ce privește controlul stoechiometric, puritatea și proprietățile dielectrice.

Metoda este indicată pentru obținerea de pulberi foarte fine, necesare în aplicațiile de straturi subțiri [25].

În final se poate menționa că metoda alcooxid oferă îmbunătățirea omogenității chimice la nivel mai avansat decât coprecipitarea, datorită evoluției procesului prin etape de precipitare-dizolvare-reprecipitare, care asigură un contact intim între ionii participanți la reacție și deci este o metodă neconvențională dar care rezolvă unele din deficiențele reacțiilor în fază solidă.

2.2.3. Sinteza prin "metoda amestecării lichidelor ("mixing liquids")

Metoda este cunoscută în chimia anorganică iar materiile prime se prezintă sub forma fie a alcooxizilor, fie a unor săruri solubile în soluții organice slab acide. Concentrațiile cationilor prezenți în soluție sunt determinate prin analize gravimetrice de precizie, rezultatele unei astfel de analize servind pentru realizarea unui control precis al stoechiometriei amestecului [26].

În general, adaosul unui reactant în celălalt prin această metodă nu duce la precipitare, ci are loc o solidificare treptată sub forma unei mase polimerice, pe măsura evaporării solventului.

Pentru sistemul BaO-TiO₂, aportorul ionilor de bariu se poate prezenta sub forma BaCO₃, iar cel al ionilor de Ti sub formă de TiPT. Materiile prime se dizolvă într-un solvent adecvat, de obicei o soluție de etilen glicol-acid citric [27]. Amestecarea soluțiilor se face la cald și sub agitare continuă, iar eliminarea solventului se realizează prin evaporare la sec.

Tratamentul termic pentru formarea compoziției fazale în materialul

dielectric se realizează la temperatura maximă de 1200°C, temperaturi mai scăzute decât cele folosite la tehnologia bazată pe reacțiile în fază solidă.

2.2.4. Sinteza prin metoda hidrotermală

Metoda se pretează la obținerea de straturi subțiri; principiul metodei de bază se bazează pe obținerea de compuși de tipul AB_xO_y direct pe un substrat metalic B, prin intermediul unei soluții alcaline ce conține componentul A și pe baza unor reacții hidrotermale și electrochimice [28, 101].

Pentru titanajii de bariu, ei se pot obține dintr-o soluție ce conține ioni Ba^{2+} (soluție $Ba(OH)_2$) pe un substrat de Ti și prin încălzire la temperaturi cuprinse între 400°C și 800°C sau pe o pastilă de siliciu pe care s-a depus anterior Ti metalic [29].

Înainte de tratamentul hidrotermal, substratul de Ti se taie la dimensiunile componentului electronic final, se degresează cu acetonă prin intermediul unui dispozitiv ultrasonic și se tratează cu HCl 6N timp de 6 ore. Cantitatea de $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ ce se cântărește la balanța analitică, precum și proporția de apă distilată care se adaugă este funcție de stoechiometria Ba:Ti dorită a se obține în materialul oxidic după tratamentul hidrotermal (concentrația soluției de $Ba(OH)_2$ este 0,5M).

Tratamentul hidrotermal propriu-zis se realizează într-un reactor închis (autoclavă) din teflon pentru a evita desfășurarea oricărei posibile reacții între reactivi și pereții autoclavei.

Condițiile experimentale trebuie corect alese pentru că grosimea, cristalinitatea și morfologia filmului depind foarte mult de temperatura la care se realizează tratamentul, de viteza de încălzire, de timpul de lucru și de concentrația soluției inițiale de $Ba(OH)_2$.

Metoda hidrotermală nu are încă aplicabilitate industrială în domeniul dielectricilor dar este una din metodele ce promit realizarea în condiții "blânde" a filmelor subțiri dielectrice, depuse direct pe suportul dorit și cu performanțe dielectrice remarcabile.

2.2.5. Sinteza prin metoda electrochimică

Aceasta este tot o metodă de obținere a filmelor subțiri de materiale dielectrice pentru producătorii de componente electronice. Tratatamentul termic, în metodele chimice descrise anterior, pune probleme nu numai de compatibilitate între filmul depus și substrat, dar induce și tensiuni destul de periculoase în film, pe când metoda electrochimică elimină o parte din aceste dezavantaje și mai ales permite obținerea de filme cristaline la temperaturi cât mai scăzute posibil.

Pentru obținerea filmelor de titațiu de bariu, metoda constă în depunerea unor astfel de filme pe substraturi de Ti prin oxidare anodică a substratului în electroliți care conțin Ba^{2+} , la temperaturi sub 80°C [30].

Parametrii electrochimici care joacă rolul determinant în controlul compoziției chimice, cristalinității, grosimii și microstructurii filmelor depuse sunt:

- alcalinitatea soluției;
- atmosfera de lucru;
- densitatea de curent;
- potențialul celulei;
- temperatura.

În general, formarea titațiilor de bariu la temperaturi scăzute se poate realiza în soluții foarte alcaline ($pH = 14$), într-o atmosferă îmbogățită în oxigen, și este precedată de oxidarea anodică a Ti, cu formare de complecși de titan oxihidrați care se comportă ca precursori pentru formarea titațiilor.

În procedeele uzuale, bazicitatea pronunțată se obține prin adaos de alcalii (2M NaOH) dar, în acest caz, ionii alcalini se încorporează în film, și, se știe că prezența, chiar în concentrații de părți/milion, a ionilor alcalini în materialele dielectrice duce la creșterea pierderilor dielectrice și depreciază caracteristicile de polarizare.

Trebuie precizat că timpul de reacție are o influență puternică asupra uniformității și microstructurii filmului. Germenii de nucleație a fazei titanat

apar pe substratul de Ti într-un timp de 8 ore, iar creșterea acestor germeni cu formarea unui film uniform cu o grosime de 1 μm are loc într-un interval de timp de 24 ore neexistând o dependență liniară între timp și grosimea filmului.

Uniformitatea filmului, grosimea, microstructura și stabilitatea lui sunt puternic influențate de parametrii de procesare cum ar fi: pH-ul soluției, temperatură, tensiunea curentului aplicat, atmosfera de reacție, timpul de reacție și calitatea suprafeței substratului.

Temperatura cea mai scăzută la care se pot sintetiza tianați de bariu prin această metodă este 55°C; la temperaturi mai mici fie fazele formate sunt slab cristalizate, fie se observă depunerea unui precipitat de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ca urmare a unei solubilități scăzute a ionului Ba^{2+} la temperaturi sub 55°C.

În concluzie, procedeul electrochimic oferă posibilitatea obținerii unor filme subțiri, uniforme, cu grosimi controlabile prin alegerea optimă a timpului de reacție.

2.2.6. Sinteza prin procedeul depunerii chimice din vapori (CVD)

Depunerea chimică din vapori a devenit în ultimii ani o tehnică de sinteză mult abordată pentru materiale noi cu performanțe ridicate în domeniile de vârf ale tehnicii și importanța ei va crește în viitor. Aria de aplicabilitate este extinsă și cuprinde microelectronica și tehnologia circuitelor integrate, componente optice și acoperiri, obținerea de fibre și materiale compozite, acoperiri pentru protecții anticorozive [31].

Tehnicile depunerii din fază de vapori sunt divizate în două categorii distincte:

- depunere chimică din vapori (CVD);
- depunere fizică din vapori (FVD).

Reacțiile chimice între speciile în fază de vapori produc o fază condensată și produși gazoși, iar pentru ca reacțiile chimice să aibă loc sunt necesare temperaturi ridicate.

Drept precursori metalici pot fi utilizați, în principal, trei clase de compuși: organometalici, chelați metalici și halogenuri metalice. În ceea ce

privește precursorii aportori de oxigen pot fi gaze cum sunt: O_2 , H_2O , CO_2 sau N_2O . În unele cazuri, precursorii pot conține atât componentul metalic cât și oxigenul, dozați în proporțiile stoichiometrice dorite, nefiind necesar un adaos suplimentar de oxigen pentru definitivarea reacțiilor.

Pentru obținerea filmelor de dielectrice pe bază de titați, o variantă convenabilă de materii prime folosite sunt compușii organometalici. De exemplu, ca aportori de Ba și Sr se pot folosi $Ba(2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5-heptadionă})_2$ sau $Sr(2,2,6,6\text{-tetrametil-3,5-heptadionă})_2$ iar ca aportori de Ti, $Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$ notat TIPT.

Faza gazoasă cea mai convenabilă este O_2 , dar poate folosi și N_2 , sau chiar amestec între cele două gaze. Depunerea se realizează la presiune scăzută așa încât tehnica se numește "*depunere chimică din vapori la presiune scăzută*".

O altă problemă de rezolvat a fost aceea a cristalizării la temperaturi cât mai scăzute, ceea ce ar permite utilizarea unor noi clase de materiale-suport, cât și obținerea unor microstructuri omogene.

Procesele de depunere în plasmă, iradierea suprafețelor substraturilor cu LASER, sunt soluții tehnologice care au permis reducerea considerabilă a temperaturilor de cristalizare a fazelor.

Un alt subiect de interes ridicat este acela al cristalizării selective, care prezintă o aplicabilitate mare pentru depunerile locale practicate la obținerea microcomponentelor electronice.

Posibilitățile de realizare a cristalizării selective presupune folosirea unor fascicule LASER, fascicule de ioni sau electroni. Dacă procesul de depunere este corect controlat, alternând perioadele de depunere efectivă cu perioade de tratament termic al stratului depus, se pot obține pelicule cu conținut minim de defecte.

Din cele expuse, se poate vedea ce mare mobilitate prezintă tehnicile CVD și ce avantaje calitative prezintă filmele depuse pe suporturi depuse prin această metodă; ea permite un consum minim de materii prime și obținerea unor proprietăți speciale.

2.2.7. Sinteza prin tehnologia sol-gel

Procedeul sol-gel oferă posibilitatea amestecării la nivel molecular, ceea ce oferă un mare avantaj; el permite limitarea și controlarea varietății fizice și chimice a produșilor prin obținerea unor structuri omogene, cu dimensiuni ale particulelor plasate în domeniul nanometrilor. Conceptul de "*manipulare moleculară*" în procesarea ceramicilor, sticlelor, compozitelor, cere o aplicare fără precedent în istoria ceramicilor, a unor principii chimice interesante.

Alt factor esențial ce a dus la extinderea înțelegerii procedeeului sol-gel este acela al disponibilității în perioada actuală de noi tehnici capabile să investigheze, la scară nanometrică, chimismul proceselor de hidroliză, policondensare, deshidratare și densificare a materialelor, și anume utilizarea Rezonanței Magnetice Nucleare (RMN), Baleiajului la unghiuri mici cu raze X (XPS), Spectroscopiei dielectrice relaxaționale (DRS), etc.

Etapele procedeeului sol-gel

Starea coloidală a solidelor, definită prin dispersia granulelor până la dimensiuni situate între 500 și 1 nm se întâlnește la materialele organice dar și la solidele anorganice. Particulele din domeniul coloidal se împart după modul de punere în evidență în două categorii:

- particule submicronice, cu dimensiuni între 0,5 μm și 6 nm;
- particule amicronice, cu dimensiuni între 6 nm și 1 μm .

Solul este dispersia de particule coloidale într-un lichid.

Gelurile fac parte din categoria sistemelor disperse coerente, unirea elementelor constitutive putând avea loc prin legături fizice și chimice.

Deci, un gel reprezintă o rețea rigidă, interconectată, cu pori de dimensiuni submicronice și lanțuri polimerice a căror lungime medie este mai mare de 1 μm . Datorită dezvoltării unei structuri spațiale, în cazul gelurilor, apar proprietăți mecanice intermediare între cele ale fluidelor și solidelor.

Termenul de "gel" cuprinde o diversitate de categorii de substanțe care pot fi clasificate în 4 clase [32]:

- 1 - cu structuri lamelare bine ordonate;
- 2 - cu rețele polimerice covalente, complet dezordonate;
- 3 - cu rețele polimerice formate prin agregare fizică, preponderent dezordonate;
- 4 - cu structuri particulare dezordonate.

Gelul este un mediu solid ce "înghite" în totalitate lichidul din care a luat naștere. Tehnica cea mai răspândită pentru formarea unui gel constă în crearea rapidă în soluția inițială a unor specii a căror concentrație devine superioară aceleia corespunzătoare solubilității limită.

Există trei metode de procesare sol-gel:

- 1 - gelifierea unei soluții de pulberi coloidale;
- 2 - hidroliza și policondensarea unor precursori alcooxizi sau azotați, urmate de uscarea hiper critică a gelurilor;
- 3 - hidroliza și policondensarea unor precursori alcooxizi, urmate de îmbătrânirea și uscarea în condiții atmosferice.

Tehnologia sol-gel are ca principal avantaj posibilitatea de obținere a titaților de bariu $Ba_2Ti_9O_{20}$ și $BaTi_5O_{11}$ în filme subțiri sau acoperiri, deși s-ar putea obține și mase compacte.

Sunt multe cercetări pentru obținerea $BaTiO_3$ prin acest procedeu cât și a titaților de bariu plasați în zona bogată în TiO_2 a sistemului $BaO-TiO_2$, dar mai puțin abordată a fost posibilitatea dopării în astfel de mase.

Ionul de Ba^{2+} poate fi adus în sistem sub forma unui sol obținut din $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, gelul realizându-se la adaosul acestui sol într-o soluție TIPT (aportorul de Ti^{4+}) și în mediu de alcool izopropilic [50].

Fasonarea maselor prin acest procedeu se poate realiza în multe moduri, acesta fiind unul dintre avantajele tehnologiei sol-gel. Obținerea de pulberi, după uscarea și măcinarea probelor, este o posibilitate facilă de a realiza prin presare ulterioară a pulberilor, mase compacte, caracterizate, în principal, de o intimă omogenitate la nivel molecular al componentilor și care pot fi tratate termic la temperaturi mult inferioare celor corespunzătoare reacțiilor în fază solidă.

CAP.3. Experimentări proprii pentru sinteza metatitanatului de bariu prin reacții în fază solidă

3.1. Fluxul tehnologic de obținere a titaților de bariu

Procedeul tipic de fabricare a materialelor sintetice pentru dielectricii ceramici, materiale de tip BaTiO_3 , are la bază reacțiile în fază solidă unde, ca materii prime se folosesc, săruri insolubile în apă (apa, ca mediu de dispersie se utilizează în funcție de destinația diferitelor compoziții).

În comparație cu alte procedee, acest procedeu se transpune mult mai ușor în practică și dă posibilitatea unei producții de serie; este procedeul cel mai uzual pentru fabricarea dielectricilor ceramici. Materiile prime principale utilizate în acest scop sunt carbonatul de bariu și bioxidul de titan. În procedeele de fabricație care se bazează pe procesele de sinteză în fază solidă, se începe cu prepararea amestecului de componenți ai materiei prime, dar comparativ cu alte procedee de fabricație, în acest caz este mult mai greu să se obțină un amestec omogen. Există greutate și în asigurarea mecanismului de transport al substanței într-un corp solid și deci este posibil ca nu întreaga substanță să reacționeze complet.

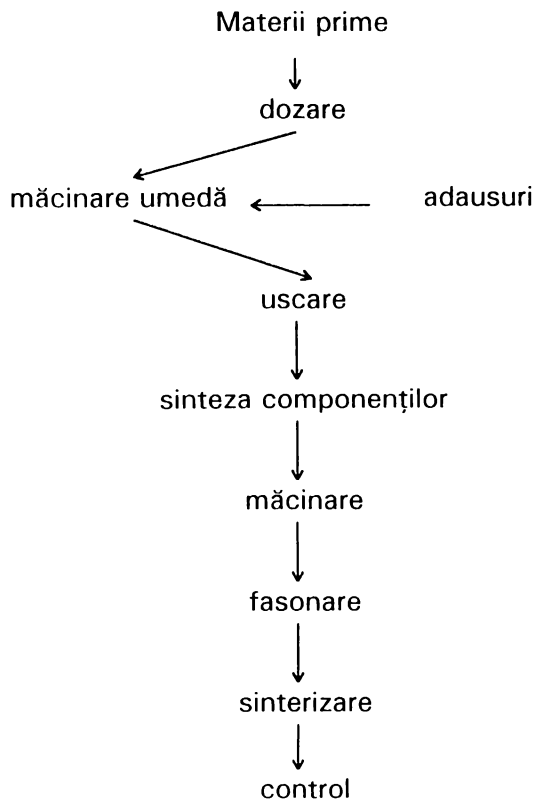
Deci, la producerea reacțiilor este necesar să se controleze dimensiunile granulelor materialului brut dar și alte caracteristici ale pulberii cum sunt: gradul de cristalizare, compoziția chimică (fiind importantă natura și cantitatea impurităților), deoarece, capacitatea de reacție depinde de toți acești factori.

De obicei, ca material precursor brut, în acest procedeu se folosesc materialele chimice obținute industrial care se caracterizează printr-o anumită compoziție chimică și distribuție granulometrică. Mărimea diametrului mediu pentru TiO_2 reprezintă 2 micrometri (constituind o excepție), diametrul mediu al granulelor celorlalte materiale este de 1-2 micrometri până la 5 micrometri. Există o cerință pentru ca diametrul mediu al granulelor materialu-

lui brut să se apropie de gradul de dispersie al TiO_2 pentru a reduce la minimum dispersia valorilor celorlalte caracteristici.

Oscilații ale gradului de cristalizare, mărimea conținutului de impurități ș.a., influențează decurgerea reacțiilor în fază solidă și pot să ducă la desfășurarea neuniformă a reacțiilor în volumul materialului. În consecință, apar diferențe ale temperaturii de sinteză, o dispersare a caracteristicilor dielectrice și ceramice.

Pentru realizarea unor mase ceramice oxidice cu proprietăți dielectrice prin reacții în fază solidă cu utilizare în circuitele electrice și electronică, schema bloc a fluxului este prezentată mai jos:

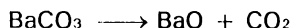


Operațiile sus menționate, pot fi întâlnite în majoritatea tehnologiilor ceramice, particularitățile pentru masele dielectrice se detaliază în cadrul operațiilor respective.

1. Materii prime

Pentru intensificarea reacțiilor între componenți în fază solidă, se preferă folosirea unor reactanți care suferă în timpul tratamentului termic unele transformări (descompunere, sublimare) în urma cărora rezultă oxizi "*activați*", oxizi necesari pentru realizarea maselor ceramice dielectrice.

Astfel, BaO utilizat pentru sinteza titanaiților se obține prin descompunerea termică a BaCO₃ la temperaturi de 1300°C conform reacției:



TiO₂ este al doilea compus valoros, component al sistemului BaO-TiO₂ în care se plasează majoritatea maselor ceramice dielectrice, utilizat în forma polimorfă rutil, forma alotropică stabilă a acestui component. Anatasul și brookitul, forme polimorfice ale TiO₂, se obțin în condiții speciale și nu manifestă proprietăți dielectrice valoroase.

Dopantul, utilizat pentru corectarea unor proprietăți electrice ale masei, în proporție sub 5%, poate influența și comportamentul maselor la tratament termic și deci are și rol de mineralizator. În acest caz, se folosesc diverși oxizi de CaO, MgO, SnO₂, ZrO₂, Sb₂O₃, Y₂O₃ etc., de o puritate avansată sau sub formă de săruri (carbonați).

2. Dozarea

Dozarea materiilor prime se face prin cântărire, după rețete stabilite anterior, ținându-se cont de puritatea componenților, umiditate, pierderi la calcinare etc., pentru a se obține în final compoziția chimică dorită.

Deci, în funcție de destinația maselor după ardere, calculul rețetei (cantitatea de BaCO₃ și TiO₂ necesare) se face ținând cont de stoechiometria compusului ce se dorește să se obțină în masă iar dopanții, în procent de 1-5% se aleg în funcție de rolul lor de a stabili și/sau îmbunătăți proprietățile dielectrice ale compusului final.

3. Măcinare primară

Realizarea practică a transformărilor în fază solidă implică utilizarea unor componente cu suprafață specifică mare pentru a asigura un contact cât mai mare între ei și deci crearea unor condiții favorabile pentru o desfășurare rapidă a reacției.

Măcinarea fină este o posibilitate de obținere a stării "activate", adică apariția de defecte în rețeaua cristalelor și deci o creștere a vitezei de reacție a componentelor.

În general, mărunțirea materiilor prime pentru masele dielectrice se face pe cale umedă, în mori cu bile, folosind ca mediu de dispersie apă. Pentru mărirea efectului măcinării trebuie acordată o atenție deosebită volumului amestecului brut, densității lui aparente, vâscozității ș.a., să se stabilească un raport optim între material, apă și corpurile de măcinare. Este necesară, de asemenea, stabilirea unei durate optime de măcinare pentru asigurarea fineții granulelor, deoarece a supramăcinare ar determina impurificarea materialului datorită uzurii corpurilor de măcinare. Compoziția chimică este un factor de bază care determină caracteristicile materialului sintetic; precizia compoziției chimice și a amestecării constituie condiția necesară pentru realizarea în bune condiții a procesului tehnologic.

În funcție de materialul precursor brut, în el pot să existe componente solubili în apă, fiind necesar să se controleze umiditatea reziduală după uscare în scopul preîntâmpinării influenței asupra decurgerii reacției în fază solidă a oscilațiilor cantităților reziduale de componente solubili în apă.

Măcinarea se poate face și pe cale uscată, ceea ce duce la scurtarea procesului tehnologic, eliminând etapele de uscare și măcinarea II-a din cadrul măcinării umede dar apar probleme legate de aglomerarea particulelor, iar gradul de omogenizare atins este inferior procedurii umede.

4. Uscarea

Măcinarea umedă este urmată de uscarea barbotinei în tăvi de oțel inoxidabil, în etuvă electrică cu circulație forțată a aerului cald. Uscarea se

realizează la temperaturi de 110-120°C, timp variabil, funcție de conținutul de apă al barbotinei.

Această etapă este necesară pentru evitarea contracțiilor la uscare și ardere a maselor fasonate și pentru a se obține proprietăți fizice valoroase (densitate apropiată de cea teoretică și porozitate mică).

5. Sinteza componentelor

Această etapă reprezintă tratamentul termic preliminar și este etapa procesului tehnologic în care au loc reacțiile în fază solidă și în urma căreia se obține materialul sintetic pentru executarea dielectricilor ceramici.

Amestecurile uscate se omogenizează în pudră sau se brichetează, se încarcă în capsule refractare și se tratează în cuptoare electrice la temperaturi între 900°C și 1250°C în funcție de tipul de material; condițiile de tratament preliminar se reglează în funcție de caracteristicile impuse materialului sintetic, de proprietățile lui fizice, etc. [35].

Caracteristicile dielectrice ale materialului sintetic, depind în mare măsură de regimul de tratament termic preliminar și de aceea se cere un tratament stabil și uniform. În special, la un grad diferit de cristalizare al materialelor tratate termic preliminar, reacția cu alți componenți va avea nu numai un alt caracter, ci va influența caracteristicile dielectrice. De asemenea, componenții liberi care nu au reacționat, pot să reacționeze în procesul următor cu apa și să se dizolve în ea. Acesta duce la variații ale compoziției mineralogice și chimice și, ca urmare, nu se va obține o ceramică cu proprietăți prestabilite.

6. Macinarea a II-a

La efectuarea tratamentului termic preliminar, ca rezultat al decurgerii reacțiilor pe lângă faptul că se sintetizează oxizi complecși de diverse tipuri, se formează granule mari, care trebuie măcinate până la o rază medie de 40-45 microni. La măcinare trebuie să se evite impurificarea și se controlează mărimea granulelor în ce privește diametrul lor mediu; în materialul

măcinat fiind indicat să nu fie particule cu mărimea peste 5 microni. Dimensiunile materialului măcinat sunt foarte importante la fasonare în procesul de fabricare a ceramicii de condensatori. Apar complicații datorită variației adaosurilor-lianților, oscilațiilor proprietăților de fasonare ș.a., de contracție la ardere, a rezistenței ceramicii și altor proprietăți.

Omogenizarea secundară este un proces de uniformizare, atât cât e posibil, datorită arderii neuniforme și a distribuției granulelor în materialele măcinate, care au fost supuse arderii preliminare. Se folosește, de asemenea, în cazul introducerii în material a unor adaosuri secundare; utilajul folosit pentru acesta este moara cu bile.

Pentru eliminarea neuniformităților datorită tratamentului termic este de preferat să se amestece un singur sort de material dar pentru asigurarea dimensiunii optime a granulelor este necesară măcinarea materialului ceea ce introduce impurități în material.

În amestecul de materiale sintetice, supuse măcinării secundare, există un conținut de fier măcinat, granule mari de material nemăcinat iar uneori corpuri străine. Este necesară îndepărtarea fierului prin procedee adecvate și cernerea granulelor mari și a corpurilor străine pe site vibratoare cu dimensiunea ochiurilor de 400-500 meshi. Este necesar să se evite tot ce ar putea influența caracteristicile ceramicii din motive care nu sunt proprii proprietăților materialelor sintetice însăși. Amestecurile de materiale sintetice sunt uscate până la o umiditate reziduală de max. 0,1%.

Măcinarea este procesul final de obținere a materialelor sintetice prin intermediul reacțiilor în fază solidă pentru obținerea de dielectrice ceramici [38].

7. Fasonarea

Maselor pulverulente obținute după a doua măcinare li se adaugă liantul corespunzător (alcool polivinilic) și se fasonază prin presare în matrice metalice. Este o etapă importantă pentru realizarea componentelor ceramice și modul de realizare a ei va influența majoritatea proprietăților după

ardere.

Presarea realizează o mai bună apropiere a granulelor și un contact mai intim ceea ce va influența finalizarea reacțiilor în stare solidă și procesul de sinterizare având în vedere că produsului final i se impune o compactizare maximă.

Presiunea de presare variază de la 550 la 1000 kgf/cm² în funcție de morfologia pulberilor.

8. Sinterizarea

Procesul de sinterizare are loc în cursul tratamentului termic și este procesul prin care un material solid polidispers se densifică sub acțiunea căldurii la o temperatură inferioară celei de început de topire a sistemului. Macroscopic sinterizarea este un proces de creștere a suprafețelor secțiunilor de contact dintre granulele materialului pulverulent iar prin aceasta se obține un material compact, cu proprietăți apropiate sau chiar egale cu ale materialului în stare cristalină compactă.

Procesul de sinterizare se împarte, convențional în trei etape:

- etapa formării punților și creșterea lor;
- etapa eliminării porilor și compactizării rapide;
- etapa încetării sinterizării până la stoparea ei (se obține o densitate de 94-95% din densitatea teoretică a materialului), etapă în care se elimină porozitatea reziduală.

Etapa eliminării porilor este procesul obligatoriu pentru o sinterizare înaintată care să determine o structură densă a materialului. Un proces important este și recristalizarea și creșterea granulelor, fenomen ce are loc în cazul în care porii ajung la o dimensiune la care interfața granulară, în deplasarea ei, poate trece peste pori și deci ei sunt înglobați în granulă. Eliminarea porilor incluși în granule se realizează foarte greu și va determina practic o "porozitate reziduală" nedorită.

Astfel, pentru o sinterizare completă se folosesc adăosuri inhibitoare (în cazul dielectricilor acest rol îl are dopantul) în scopul evitării creșterii

granulelor. Această inhibare a creșterii granulelor determină ca porii să rămână la limitele între granule, unde eliminarea lor poate continua până la realizarea unei porozități egale cu zero.

Comportamentul termic al maselor dielectrice în sistemul BaO-TiO₂ pentru obținerea metatitanatului de bariu simplu și cu dopanți arată că intervalul de sinterizare se încadrează între temperaturile de 1250°C și 1350°C cu durata palierului variabilă funcție de natura și proporția dopanților; datele vor fi prezentate la discutarea fiecărui sistem studiat.

9. Controlul produselor

Proiectarea unui circuit electric în care se utilizează un material dielectric ceramic impune un control riguros al produsului atât din punct de vedere al caracteristicilor electrice cât și al proprietăților fizice ale ceramicii.

Controlul maselor sintetizate impune o analiză structurală de faze, utilizând difracția cu raze X pentru determinarea fazelor cristaline prezente în material, analiza proprietăților fizice (densitate și porozitate), dar și determinarea caracteristicilor dielectrice, cele care dau funcția de utilizare a maselor (constanta dielectrică ϵ , tangenta unghiului de pierderi $\tan \delta$ care dă factorul de calitate Q și coeficientul de variație cu temperatura al frecvenței de rezonanță) [40].

Aceste analize se fac cu aparatură specifică determinărilor pe materiale ceramice și cu dispozitive și circuite electrice adecvate scopului urmărit în proiectare.

3.2. Caracterizarea materiilor prime.

Realizarea unor produse ceramice speciale (condensatori, piezoelectrice, semiconductori oxidici, etc.), cu proprietăți bine stabilite și reproductibile impune un control riguros al calității materialelor și tehnologiei.

Sinteza preliminară a materiilor prime, oxizi sau carbonați, permite îndepărtarea componentilor gazoși existenți, favorizează obținerea unui material omogen, compact și înlătură transformările polimorfe ireversibile. Se știe că, transformările polimorfe sunt însoțite de variații de volum care provoacă tensiuni interne în produsul finit determinând, de multe ori, fisurarea acestora. Astfel, sinteza preliminară a materialelor ușurează considerabil procesul tehnologic de fabricare a produselor ceramice.

Procesul de formare a titanaiților, zirconiților și stanaților și temperatura optimă de sinteză a lor sunt mult studiate.

Materiile prime pentru sinteza acestor materiale sunt: bioxidul de titan de două tipuri - anatas și rutil, carbonatul de bariu, bioxid de zirconiu și bioxid de staniu. Pudrele de bioxid de titan sunt materiale cu un conținut de impurități 0,5% la forma rutil, constând în P_2O_5 și Al_2O_3 iar la forma anatas 1% impurități, având alături P_2O_5 și Al_2O_3 și cantități mici de niobiu.

Carbonatul de bariu este un compus cristalin de culoare albă cu un conținut de $BaCO_3$ de 98,5%, cloruri 0,1%, substanțe insolubile în acid clorhidric 0,6%, Fe_2O_3 0,01%, sulfuri 0,17% și o umiditate de 0,2%.

Bioxidul de zirconiu de puritate 98,5%, având ca impurități principale SiO_2 0,5%, Al_2O_3 0,1%, TiO_2 0,1% și Fe_2O_3 0,05%.

Rețelele cristaline ale reactanților uzuali în procesele în fază solidă sunt rețele reale, caracterizate prin prezența mai multor tipuri de defecte structurale, defecte care influențează semnificativ desfășurarea reacțiilor pentru că sunt cele care măresc reactivitatea substanțelor cristaline în stare solidă.

Datele experimentale arată că, în structura unei combinații care a luat naștere din alta (un proces de descompunere termică) se păstrează anumite particularități structurale ale primei, particularități manifestate prin

existența unor "*defecte ereditare*" care vor influența proprietățile fizice și mai ales reactivitatea substanței.

Din această cauză, pentru obținerea dielectricilor oxidici prin reacții în fază solidă se preferă ca oxizii participanți la formarea compușilor în sistemul BaO-TiO_2 , $\text{BaO-M}^{\text{II}}\text{O-TiO}_2$, $\text{BaO-M}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BaO-M}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{-TiO}_2$, $\text{BaO-M}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ (în care $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Ca, Mg}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sb, La}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Sn, Zr}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nd, Ta}$) și alte sisteme polinare să provină din descompunerea termică a carbonaților, în special, fiind cunoscută reactivitatea mărită a substanțelor "*in statu nascendi*".

Analiza fazelor cristaline din materiile prime s-a realizat cu ajutorul difracției razelor X pe un difractometru tip DRON 3M; spectrele de difracție sunt redată în figurile 3.1, 3.2, 3.3 în care:

- 0 - reprezintă unghiul de difracție
- I - intensitatea relativă a liniilor de difracție.

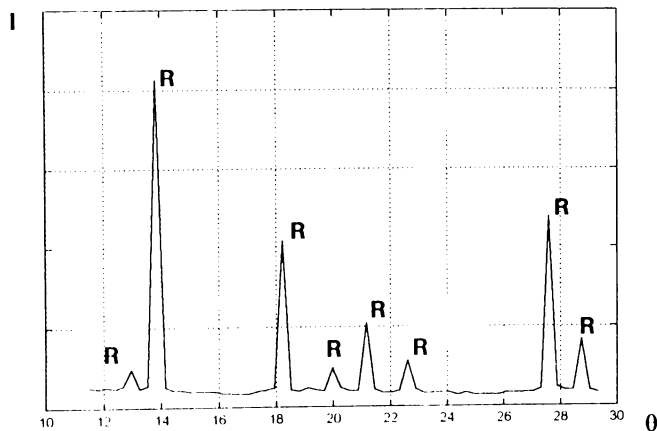


Fig. 3.1. Spectrul de difracție RX al rutilului.

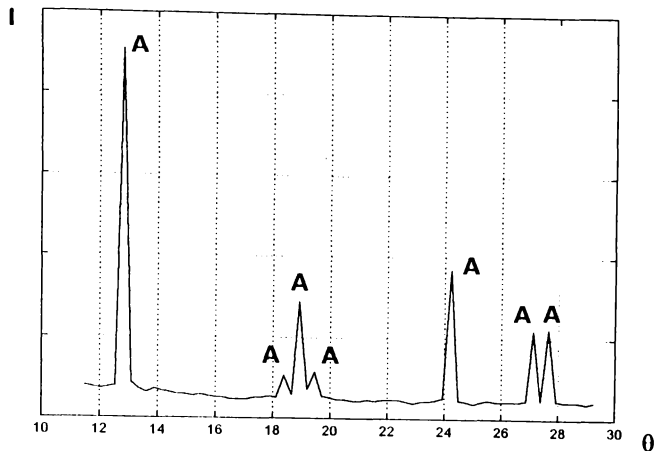


Fig. 3.2. Spectrul de difracție RX al anatasului.

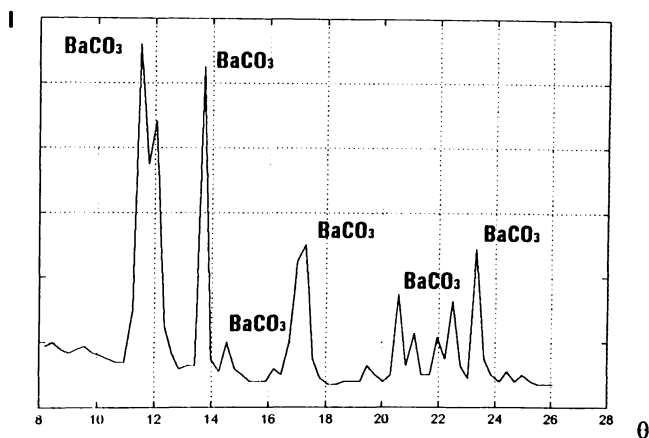


Fig. 3.3. Spectrul de difracție RX al carbonatului de bariu.

În spectrul de difracție se regăesc toate liniile caracteristice substanțelor analizate conform fișelor ASTM ceea ce demonstrează că materiile prime au componenți cristalini corespunzători, în forma și gradul de cristalizare optim, comparativ cu datelor din literatura de specialitate.

O caracteristică deosebit de importantă în desfășurarea în condiții optime, a reacțiilor în fază solidă este mărimea granulelor reactanților deoarece reacția are loc la contactul între reactanți, pe suprafața granulelor și deci cu cât suprafața de contact este mai mare cu atât reacțiile decurg mai ușor, într-un timp mai scurt, cu un randament corespunzător.

Pentru controlul mărimii granulelor materiilor prime s-a făcut analiza granulometrică pe un granulometru cu laser FA. FRITSH tip User1 D LAB/22.

Distribuția granulometrică realizată este redată în figurile 3.4. și respectiv 3.5.

3.3. Sinteza preliminară a componentelor

În decursul tratamentului termic preliminar au loc reacțiile în fază solidă între materialele precursorare de diferite tipuri și se obține un oxid complex - materialul precursor sintetic pentru executarea dielectricilor ceramici.

Cercetarea proceselor termice care însoțesc formarea titanaților, a unor zirconați și stanați s-a efectuat prin metoda analizei termice DTA.

Componentii amestecului se calculează în raport stoichiometric ținându-se cont de datele analizei termice.

Analiza termică a materiilor prime și a produselor finite s-a făcut pe un derivatograf MOM pe care sunt înregistrate curbele T(I), ATD(II), DTG(III), TG(IV).

Derivatogramele materiilor prime sunt redate în figurile 3.6. și 3.7.

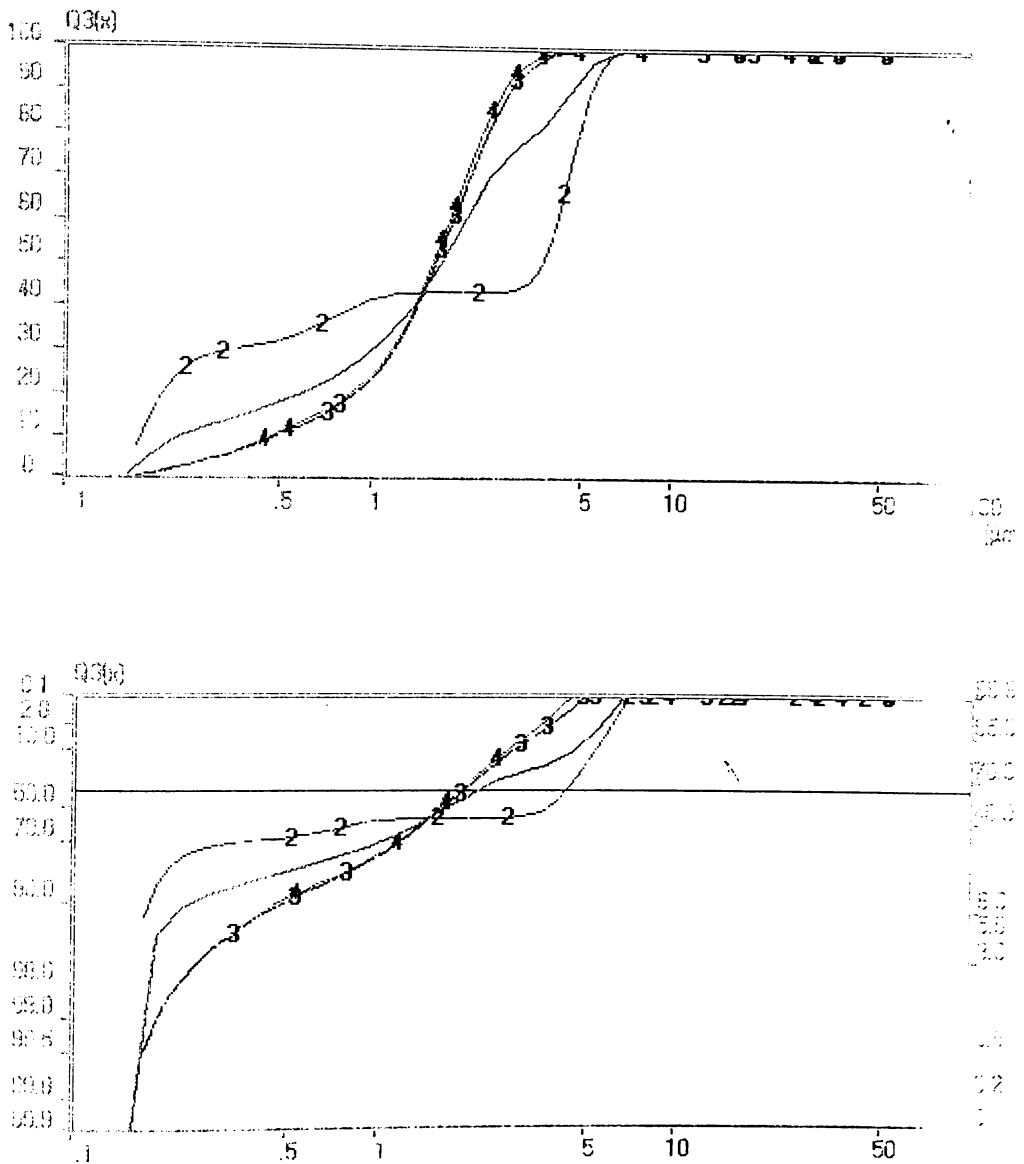


Fig. 3.4. Distribuția granulometrică a bioxidului de titan.

Valorile statistice stabilite din diagrama de distribuție sunt:

- Diametrul mediu - 2,019 micrometri
- Deviația standard - 1,421 micrometri
- Suprafața specifică - 7,51 m²/cc

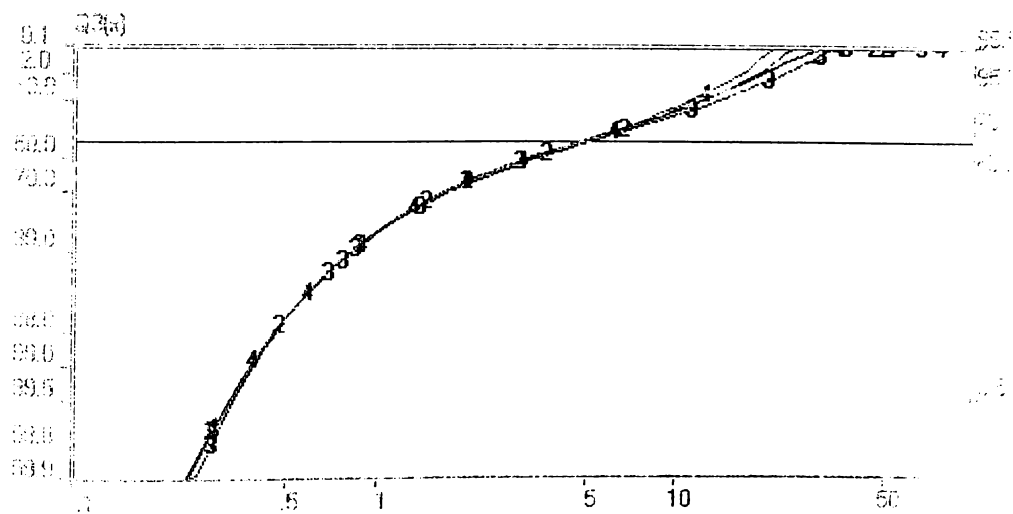
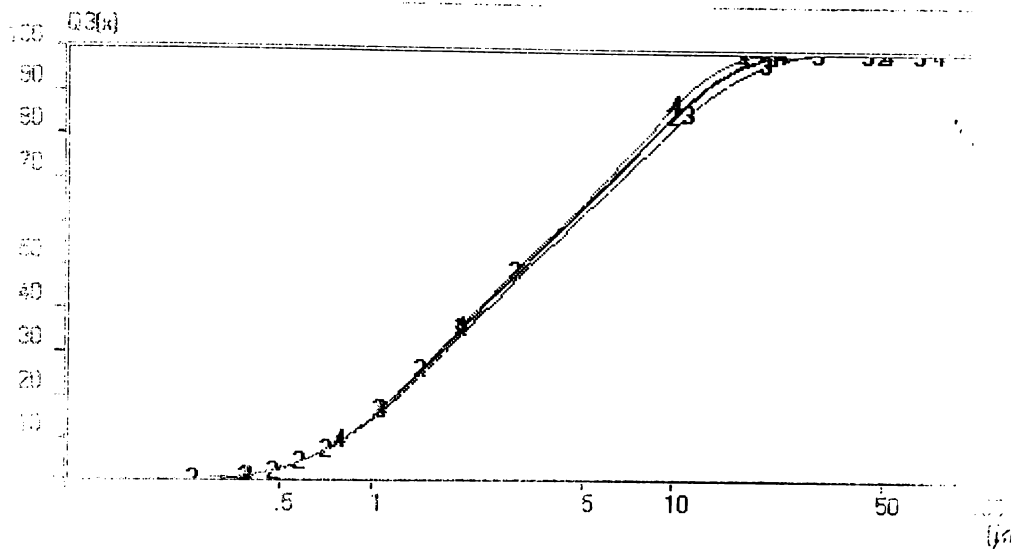


Fig.3.5. Distribuția granulometrică a carbonatului de bariu.

Valorile statistice stabilite sunt:

- Diametrul mediu - 4,946 microni
- Deviația standard - 2,224 microni
- Suprafața specifică - 3,10 m²/cc

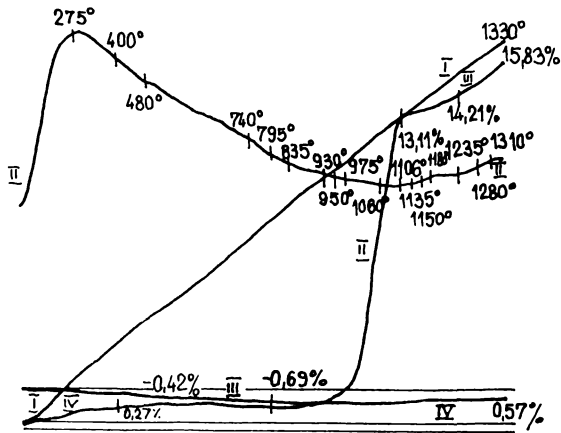


Fig. 3.6. Derivatograma bioxidului de titan.

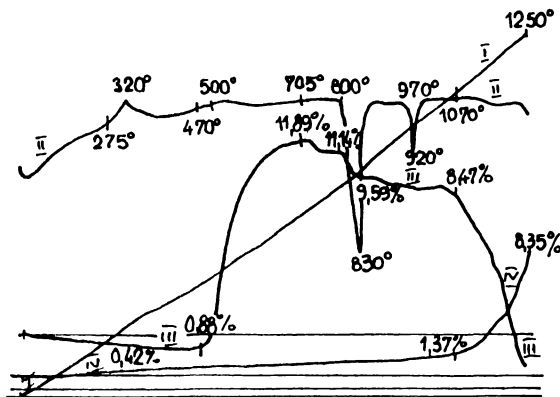
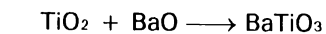


Fig. 3.7. Derivatograma carbonatului de bariu.

Formarea metatitanatului de bariu

După datele din literatură [39] la orice proporție a componentilor în sistemul BaO-TiO₂ și conform diagramei de fază [11], în intervalul de temperatură 740-860°C se formează metatitanatul de bariu, BaTiO₃, iar apoi la

atingerea temperaturii de 860°C începe formarea ortotitanatului de bariu, Ba₂TiO₄.



La un raport molar al oxizilor de 1:1 și o temperatură de 1100°C, cantitatea de ortotitanat de bariu atinge 27%. Creșterea temperaturii și excesul de TiO₂ impune trecerea ortotitanatului în metatitanat de bariu:

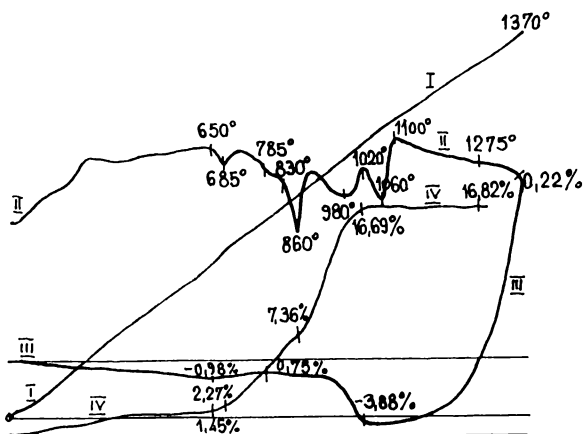
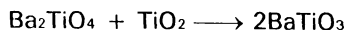


Fig. 3.8. Derivatograma metatitanatului de bariu din BaCO₃ și TiO₂ (1:1).

Ortotitanatul de bariu poate fi separat de metatitanat prin dizolvare în acid acetic 30%, la 15°C, în care metatitanatul de bariu este insolubil.

Derivatograma metatitanatului de bariu este redată în figura 3.8.

Din compararea derivatogramelor componentilor inițiali și derivatograma compoziției metatitanatului de bariu se observă, la curba diferențială, în perioada inițială existența unui efect exoterm, condiționat de stabilirea echilibrului termic al întregului sistem.

În intervalul de temperatură 650-685°C apare un mic efect endoterm marcând începutul unei creșteri bruște a pierderii în greutate și apariția unor fenomene de contracție. Fenomenele de contracție în sistemul BaCO₃-TiO₂

sunt condiționate de transformările produse în carbonatul de bariu, la care în intervalul de temperatură 500-705°C are loc o contracție bruscă ce atinge 12%.

În intervalul de temperatură 810-860°C, 890-980°C și 1020-1060°C există trei efecte endoterme: primele două sunt condiționate de transformările carbonatului de bariu, în intervalele 760-850°C și 950-970°C, din forma γ în β și din β în α , al treilea efect fiind caracteristic structurii titanatului de bariu.

3.4. Caracterizarea titanatului de bariu sintetizat

Corelarea fluctuațiilor electrice ale ceramicii cu modificările fizico-chimice ale pudrelor de origine diferită este dificilă și deci, devine indispensabilă cunoașterea caracteristicilor pudrei de BaTiO₃ înainte de stabilirea corelației între produsul finit și materia de bază.

Experiențele au demonstrat că natura pulberii precursor influențează procesul de preparare și proprietățile electrice ale ceramicii.

Aproximativ 70% din condensatorii ceramici sunt obținuți din materiale feroelectrice de tip II, materiale constituite din BaTiO₃ (80-98%) cu diverse adaosuri [40].

Variațiile de calitate în pudra BaTiO₃ se răsfrânge asupra proprietăților electrice ale condensatorilor și deci asigurarea reproductibilității pudrelor BaTiO₃ este importantă atât din punct de vedere al caracteristicilor electrice cât și a stabilității în timp a condensatorilor.

3.4.1. Compoziția fazală

Determinarea componentelor cristalini dintr-o substanță se poate face printr-o analiză calitativă de faze cu ajutorul difracției de raze X.

Pentru evaluarea proceselor subsolidus precum și a modificărilor structurale pe care le implică formarea metatitanatului de bariu, s-a utilizat analiza prin difracție de raze X.

Așa cum arată literatura de specialitate, la orice proporție a compo-

nenților în sistemul $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ în intervalul de temperatură 740-860°C se formează metatitanatul de bariu.

În acest sens, prin determinări proprii s-a confirmat procesul de interacție a celor doi componenți (BaCO_3 și TiO_2) la temperaturi de 900°C, 1100°C și 1300°C.

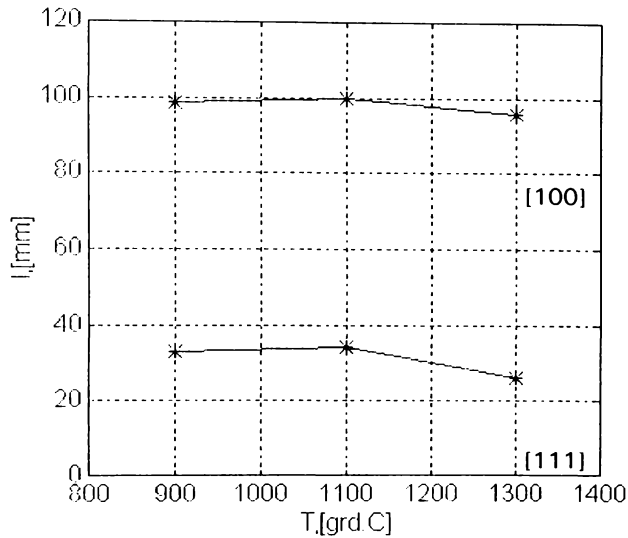


Fig.3.9. Variația maximelor de difracție a BaTiO_3 cu temperatura.

Faza decelată în amestecul tratat termic la cele trei temperaturi este BaTiO_3 , identificată prin liniile de difracție caracteristice. Se observă că maximele liniilor de difracție se modifică în mod esențial cu temperatura (fig.3.9).

Se constată că, intensitatea maximelor de difracție crește ușor de la temperatura de 900°C la 1100°C și va apare o ușoară diminuare a interfeței roentgen caracteristică planului [101] respectiv o scădere mai accentuată aferentă planului [111].

Această diminuare, la 1300°C, a maximelor intensităților de difracție poate fi consecința unor impurități prezente pe suprafața granulelor BaTiO_3 și a unui început de vitrifiere, fenomen ce va cauza o inhibare a creșterii

cristalelor.

Procesul de sinteză conduce la un titanat de bariu bine cristalizat, conform analizei de difracție cu raze X, când componenții inițiali sunt BaCO_3 și bioxid de titan tip rutil de puritate ridicată, difractograma produsului fiind prezentată în figura 3.10.a.

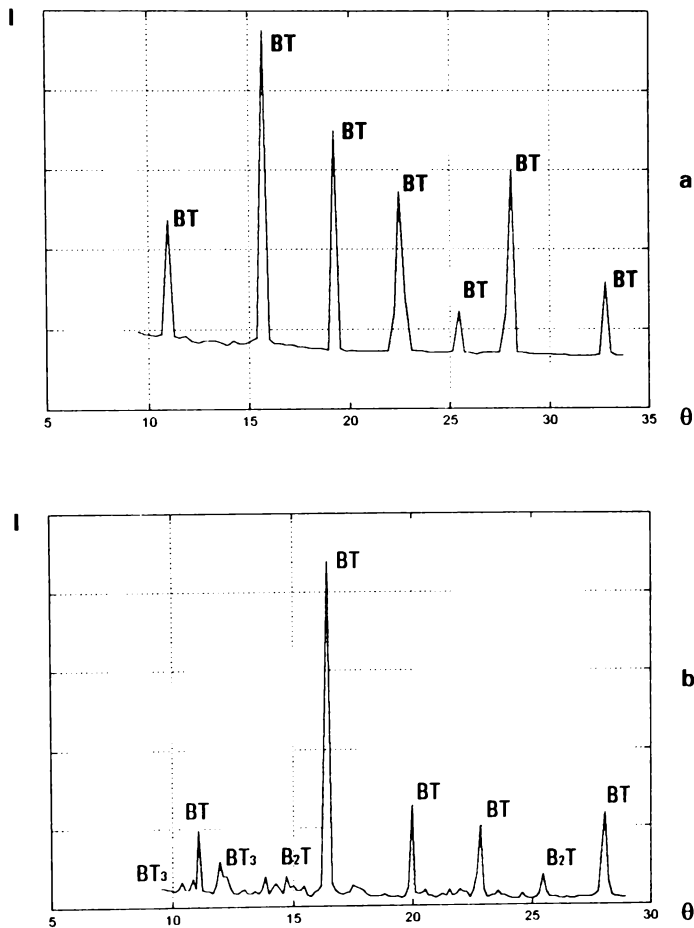


Fig.3.10. Diafractograma BaTiO_3 , sintetizat din BaCO_3 și TiO_2 tip rutil (a) și TiO_2 tip anatas (b).

Se constată că, în acest caz, reacția a decurs normal și complet cu formarea componentului unic - metatitanatul de bariu, neexistând compuși intermediari sau materii prime nereacționate.

La utilizarea ca reactant a bioxidului de titan tip anatas, în care procentul de impurități este mai ridicat, se remarcă prezența alături de BaTiO_3 și a unor faze bogate în TiO_2 și anume BaTi_3O_7 respectiv BaTi_2O_5 și BaCO_3 nereacționat conform datelor din figura 3.10.b.

Ridicarea temperaturii chiar peste 1300°C și creșterea duratei palierului la temperatura finală de ardere nu va determina continuarea reacției în sensul combinării carbonatului de bariu cu produșii sus menționați în vederea obținerii metatitanatului de bariu [46].

Prezența acestor faze cristaline secundare în ceramica de titanat de bariu au o influență directă asupra mecanismului de densificare și microstructurii ceramicii, cu implicații directe asupra proprietăților dielectrice.

Existența impurităților și în general a niobiului în materiile prime inițiale formează un mecanism de compensare a sarcinii electrice ce duce la creșterea granulelor și generarea de vacanțe de titan datorită prezenței fazelor bogate în TiO_2 la limita granulară [36].

Factorul provenit ca impuritate din TiO_2 inițial se localizează la suprafața particulelor de BaTiO_3 după procesul de sinteză formând o fază sticloasă în sistemul $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ sau $\text{P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$; în acest ultim caz excesul de BaO acționează ca inhibitor al creșterii granulei.

După descompunerea fazei sticloase, nucleația și separarea din soluție a fazei $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ cauzează apariția topiturii bogate în titan. Această ipoteză este susținută de existența unei creșteri abrupte în pierderile de greutate la sinterizare în intervalul de temperatură 1225°C - 1250°C urmată de o creștere exagerată a granulelor.

Existența aluminei ca impuritate în materiile prime determină o mai mare omogenitate de creștere a granulelor care prezintă margini rotunjite ceea ce ușurează procesul de sinterizare.

3.4.2. Compoziția granulometrică

Forma și dimensiunile particulelor care participă la reacțiile în fază solidă, dar mai ales distribuția acestora în amestecul de sinteză influențează sub multe aspecte desfășurarea reacțiilor în stare solidă. Viteza reacției este cu atât mai mare cu cât granulele au dimensiuni mai reduse deoarece se știe că reactivitatea chimică a solidelor prezintă o creștere accentuată cu creșterea gradului de dispersie datorită măririi suprafeței libere de contact între reactanți.

În acest sens, analizele granulometrice permit depistarea unor aglomerate în material sau formarea acestora în timpul preparării; eliminarea lor duce la îmbunătățirea reactivității la ardere cu consecință directă asupra calității produselor finite.

Curba granulometrică realizată pe un aparat Coulter-Counter a metatitanatului de bariu, sintetizat în condiții industriale din carbonat de bariu și bioxid de titan tip rutil, este redată în figura 3.11.

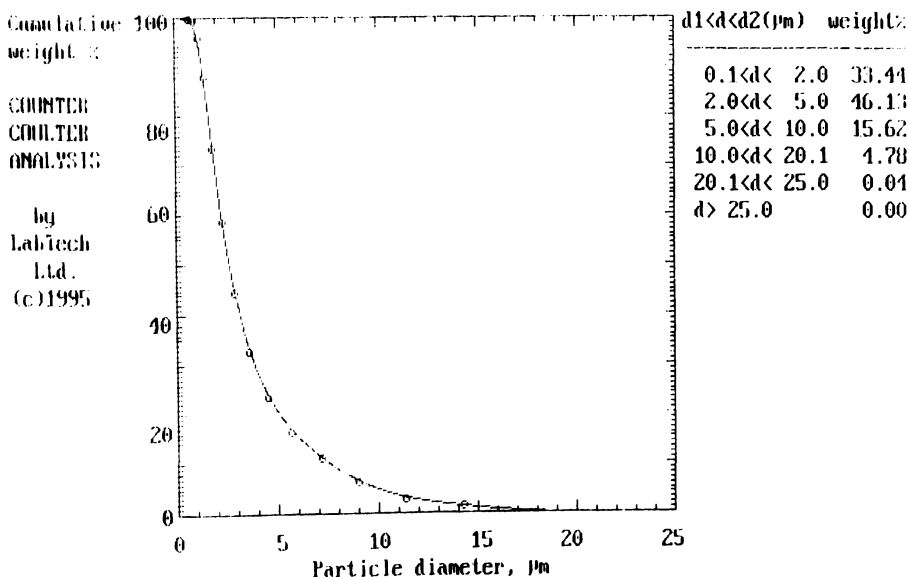


Fig.3.11. Curba granulometrică a BaTiO₃.

Se constată că, printr-o măcinare umedă, în mori cu bile se poate obține un amestec suficient de omogen (particule sub 5 microni în proporție de aproximativ 80%) printr-un raport optim material:bile:apă și un timp de măcinare corespunzător care să evite impurificarea materialului prin uzura bilelor; material care să aibă o bună comportare la sinterizare.

3.4.3. Comportarea termică

a). Dilatarea termică

Proprietățile termice ale solidelor sunt strâns legate de vibrațiile atomilor solidului în jurul pozițiilor lor de echilibru. Creșterea temperaturii determină mărirea amplitudinii de vibrație și respectiv a energiei fiecărui atom fiind principalul mecanism care conduce la o variație semnificativă a conținutului de energie cu temperatura în cazul multor solide aflate aproape de temperatura camerei.

Transformările structurale și compoziționale ale solidelor cristaline corelate cu dilatarea termică se prezintă sub două forme.

Transformările de ordinul I în sisteme monofazice sunt caracterizate printr-o variație discontinuă a volumului la temperatură și presiune constante.

Acest tip de transformare, în care are loc o reproducere discontinuă a rețelei, include trecerea de la o structură cristalină la alta.

Transformările de ordinul II sunt, în general, caracterizate prin dispariția structurilor ordonate, având drept consecință o variație discontinuă sau abruptă a coeficientului de dilatare termică la temperatură și presiune constante [41].

Tranzițiile din ceramică sunt similare ca natură cu cele ale cristalului dar nu sunt la fel de distincte.

Un mare interes teoretic a suscitat modul de trecere la starea ferroelectrică a BaTiO_3 , dacă se produce un "salt" sau o deformare treptată pornind de la zero. Prima dovadă că tranziția este de primul ordin a furnizat-o difracția cu raze X care a demonstrat discontinuitatea proporției c/a și coexistența a două faze peste intervalul de temperatură de T^o [17]. Contradic-

țiile au continuat mult timp datorită faptului că mostrele ceramice de BaTiO₃ având grade diferite de calitate și puritate, în ele tranzițiile nu s-au definit clar.

Discontinuitățile existente în dilatarea termică a ceramicii de titanat de bariu confirmă faptul că toate tranzițiile sunt de primul ordin [42].

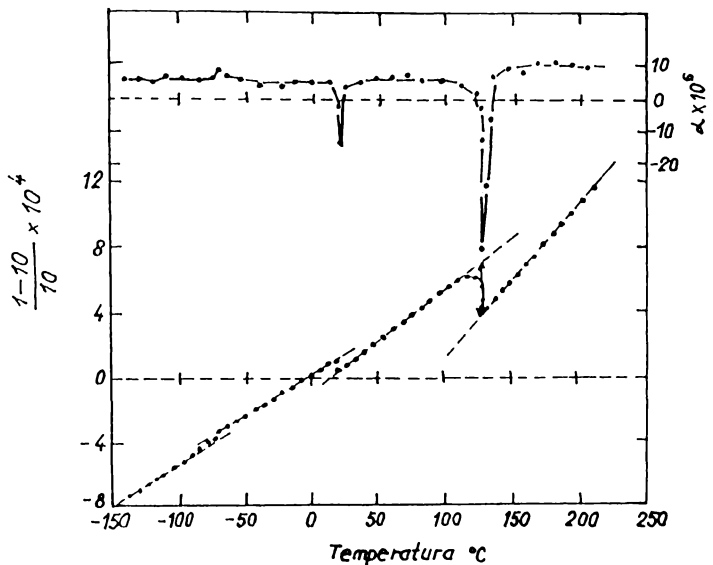


Fig.3.12. Dilatarea termică și coeficientul de dilatare al BaTiO₃.

Dilatarea termică realizată pe ceramica de titanat de bariu sinterizată în cadrul experimentărilor proprii pentru domeniul de temperaturi 20-700°C este redată în figura 3.13. Coeficienții de dilatare termică de la 20°C la 700°C sunt dați în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1.

$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700
$\alpha \cdot 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$	4,79	6,425	8,299	9,095	9,782	10,13	10,331

$$\langle \alpha_{20}^{700} \rangle = 8,407 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

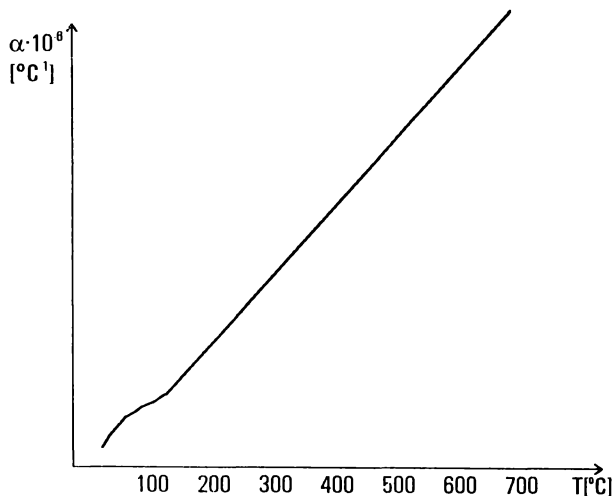


Fig.3.13. Dilatarea termică a ceramicii de BaTiO_3 .

Se observă din grafic, prezentat în fig.3.13., discontinuitatea dilatării termice în apropierea temperaturii de 120°C ceea ce explică tranziția din faza cubică în cea tetragonală a titanatului de bariu și deci confirmă faptul că transformarea în ceramică este de primul ordin.

Temperaturile de tranziție sunt însă influențate și de câmpul electric aplicat ceramicii de titanat de bariu și de presiune.

b). Comportarea la sinterizare

Comportarea termică a unui material se poate evidenția prin utilizarea microscopului polarizant prin adoptarea unei mase încălzitoare la acesta. Se permite astfel, surprinderea momentului inițierii unor fenomene s-au transformări în masa unei probe, a momentului - corespunzând unei temperaturi - când transformarea decurge cu viteză maximă sau când s-a terminat. Deci, urmărirea, sub microscop, a transformărilor care au loc între componenții unui amestec, sau dintr-un produs finit, la încălzire, permit determinarea punctului de topire sau a temperaturii de apariție a unei faze lichide, temperatura de apariție a cristalelor, verificarea purității și identității unor materii prime, etc.

În figura 3.14 sunt prezentate microfotografiile titanatului de bariu la

20° și apoi încălzite la 1000°C, 1200°C, 1240°C și 1350°C. La analizarea lor se constată că, proba de BaTiO₃ începe să se contracte de la temperatura de 1200°C, având o contracție maximă la 1350°C.

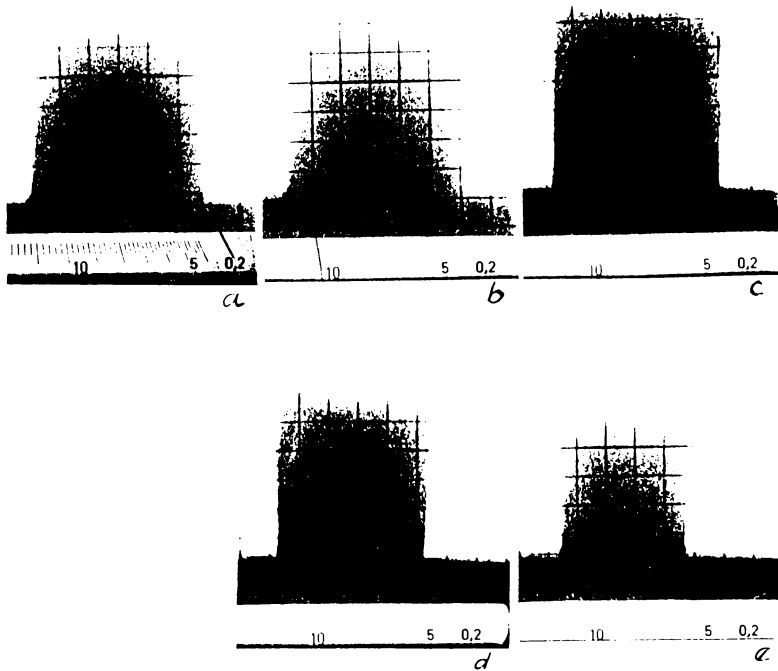


Fig.3.14. Contractia la ardere a BaTiO₃ la temperaturi de:
a - 20°C, b - 1000°C, c - 1200°C, d - 1240°C, e - 1350°C.

3.4.4. Raportul molecular

După cum s-a arătat în capitolul 1, sistemul BaO-TiO₂ prezintă mai mulți compuși, în funcție de raportul stoichiometric BaO/TiO₂. Cercetări mai recente [27] completează diagrama de fază conform figurii 3.15.

În acest sistem, cel mai cunoscut compus utilizat ca și dielectric este BaTiO₃ obținut la un raport BaO:TiO₂ de 1:1. Însă, pentru aplicații în domeniul microundelor prezintă importanță compușii bogăți în TiO₂ și anume BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ și BaTi₅O₁₁ deoarece au pierderi dielectrice foarte mici și

constante dielectrice bune. Proprietățile dielectrice variază astfel $\text{BaTi}_4\text{O}_9 < \text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20} < \text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ dar în aceeași măsură crește și dificultatea de obținere a componentilor respectivi.

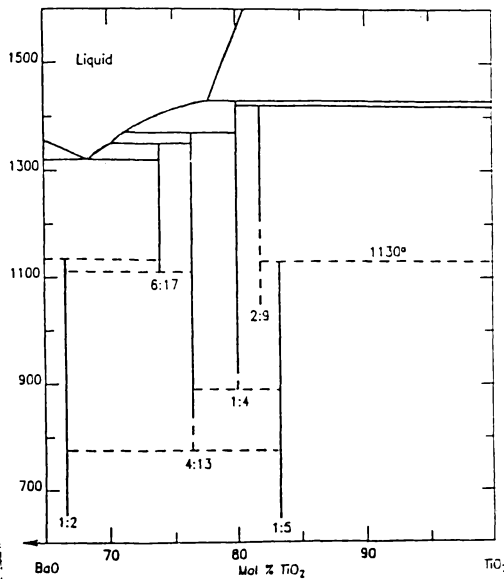


Fig.3.15. Sistemul BaO-TiO₂.

Deci, în funcție de destinația maselor după ardere se calculează cantitățile de BaCO₃ și TiO₂ necesare ținându-se cont de stoechiometria compusului ce se dorește să se obțină.

În prezenta lucrare s-a urmărit obținerea BaTiO₃ din BaCO₃ și TiO₂ tip rutil la un raport stoechiometric 1:1, compoziția fazală fiind prezentată în capitolul 3.4.1.

Detectarea fazelor cristaline nedorite în titanatul de bariu - BaTiO₃ - s-a făcut prin difracție cu raze X și este redată în figura 3.10.b.

Deși fazele bogate în titan ajută la densificarea ceramicii, ele au o consecință negativă determinând împreună cu ortotitanatul, îmbătrânirea ceramicii feroelectrice și deci creșterea pierderilor dielectrice.

CAP.4. Mase ceramice dielectrice din titanat de bariu

4.1. Substanțe feroelectrice

După cum se știe feroelectricii conțin octaedrii deformați $[BO_6]$, care sunt responsabili de apariția polarizării spontane. Cationul B din interiorul octaedrului are, în general, o rază mică și penultima orbită incompletă prin ionizare, astfel încât legătura cu ionii de oxigen este parțial ionică, parțial covalentă. De exemplu, ionul Ti^{4+} are raza 0,068 nm comparativ cu raza ionului O^{2-} care este de 0,140 nm și numai opt electroni în loc de 18 pe ultimul strat.

În astfel de cazuri de structuri cu legătură parțial ionică, parțial covalentă, constanta de elasticitate este mică, deci oscilațiile cationului din interstițiul octaedric vor fi anarmonice, ceea ce favorizează o poziție medie deplasată față de centrul octaedrului, adică apariția polarizării spontane.

În literatură există două teorii diferite asupra feroelectricității, în primul caz se explică ordonarea feroelectrică pe baza unui mecanism de deplasare și al doilea presupune existența unei feroelectricități de tip ordine-dezordine. Feroelectricii de tip ordine-dezordine implică existența unei unități polarizabile, care să aibă la dispoziție mai multe poziții de echilibru între care să execute mișcări de pendulare. Pentru aceste sisteme nu mai este necesară existența unui mod fononic slab, ci niște excitații colective. În acest caz, tranziția rezultă dintr-o dezordine statistică a atomilor activi pe ansamblul pozițiilor de echilibru din rețea.

În ultimii ani, s-a încercat unificarea acestor două teorii și s-a arătat că ambele tranziții de fază pot fi descrise cu un singur model. În cazul cel mai simplu, acest model este descris de un hamiltonian, care este exprimat ca o sumă dintre energiile de uniparticulă și energiile de cuplaj armonic între atomii activi din diferitele celule. Natura tranziției descrise de model

s-a examinat folosind metoda câmpului molecular Curie-Weiss și metoda câmpului fononic self-consistent. Eisenriegler [53] a arătat că, în cazul unor energii mici de interacție între celule, tranziția va fi de tip ordine-dezordine, fiind mai indicată metoda câmpului molecular, în timp ce în cazul unor interacții puternice, tranziția va fi de deplasare și va fi descrisă corespunzător de aproximația câmpului fononic self-consistent. Aceste două aproximări sunt doar cazuri limită, funcție de raportul dintre adâncimea gropii de potențial a atomului din centrul celulei elementare și energia de interacție dintre celulele învecinate [54].

În vecinătatea temperaturii Curie, descrierea tranziției este numai calitativă, deoarece în acest domeniu, atât aproximația câmpului molecular, cât și a câmpului fononic self-consistent își pierd valabilitatea [55], devenind hotărâtor rolul solitonilor [56, 57].

Modelul recent al lui Albers [58] descrie tranzițiile de faze structurale de deplasare inclusiv tranzițiile feroelectrice și antiferoelectrice de ordin I și II, pe baza forțelor de scurtă distanță și a unui potențial microscopic. Astfel, dacă volumul ocupat de un atom este prea mic, acesta este supus unor forțe repulsive puternice, determinate de ionii vecini. Prin schimbarea temperaturii sau a presiunii, forțele repulsive se pot modifica și eventual crește așa de mult, încât atomul va fi constrâns să ocupe o poziție excentrică, ce va diferi de cea simetrică printr-o mică deplasare. Peste acest efect, determinat de presiunea internă existentă în celula elementară, se va suprapune o interacție cooperativă, deplasările atomice vecine fiind cuplate, deci tranziția va avea loc simultan în toată masa.

Mecanismul microscopic al tranziției de faze la compușii feroelectrici de tip perovskit pare a fi deci un mecanism de deplasare cooperativ al dipolilor microscopici induși.

Burfoot [59] a arătat că, variația finită de entropie S , care însoțește saltul polarității spontane P , poate rezulta din entropia configurațională de dezordonare a dipolilor, care *"trebuie să continue sigur să existe peste T_c , încât pot fi considerați dipoli permanenți"*, în contradicție cu punctul de

vedere tradițional.

Încă din 1951, Kaenzig [60, 61] a dedus, din măsurători de difracție RX, că în vecinătatea tranziției de fază de la starea paraelectrică la cea feroelectrică, cristalele de BaTiO₃ sunt divizate în regiuni foarte mici, în care, datorită fluctuației termice, polarizarea spontană apare și dispare, independent de starea regiunilor vecine. Aceste zone, denumite "regiuni Kaenzig" au fost evaluate a avea dimensiuni de ordinul 10⁻⁶ - 10⁻⁵ cm, ceea ce corespunde la un număr de celule elementare cuprins între 16·10³ - 16·10⁶.

Difuzia anormală a razelor X a relevat [62] prezența în faza paraelectrică a unei ordonări locale, sub forma unor lanțuri liniare de corelație, tranziția P-F interpretându-se ca fiind de ordine-dezordine, dipolul elementar nefiind cel corespunzător unei celule elementare, ci ansamblul de celule corelate în cadrul unui lanț. Acest model explică valoarea Curie experimentală mult mai ridicată decât cea corespunzătoare unei tranziții de tip ordine-dezordine normale. Calculele efectuate pe baza acestei ipoteze [63], conduc la concluzia existenței în faza paraelectrică a unor domenii polare, de la 10 la 30 de celule, ordonate local, în concordanță cu rezultatele de difracție RX.

Spectrele Raman ale BaTiO₃ [64, 65] relevă menținerea unor maxime relativ intense caracteristice fazei feroelectrice și peste T_c (până la circa 200°C).

Cercetări recente prin reflexie IR [66], atestă faptul că tranziția de fază P-F a BaTiO₃ este esențial caracterizată printr-un mecanism de tip deplasare, confirmând rezultatele de difracție.

4.2. Proprietățile dielectrice ale cristalului și ceramicii de BaTiO₃

Literatura de specialitate care prezintă proprietățile dielectrice ale cristalelor și ceramicii de BaTiO₃ menționează că nu valorile reale se pot măsura deoarece orice deviere chimică sau fizică de la puritate și stoechiometrie are un efect substanțial asupra acestora. Ca un exemplu, în acest

sens, s-a acceptat în mod unanim că punctul Curie a cristalului pur și a ceramicii de BaTiO₃ este 120°C. Dar măsurători pe ceramici ultrapure și pe cristale crescute prin procedeul Remeika [52] fără impurități de fier, Fe³⁺, au arătat că punctul Curie este 130°C. Dar chiar la puritate foarte mare, punctul Curie al ceramicii este dependent de dimensiunea particulelor.

Variația cu temperatura a constantei dielectrice și a pierderilor în ceramica de BaTiO₃ se redă în figura 4.1.

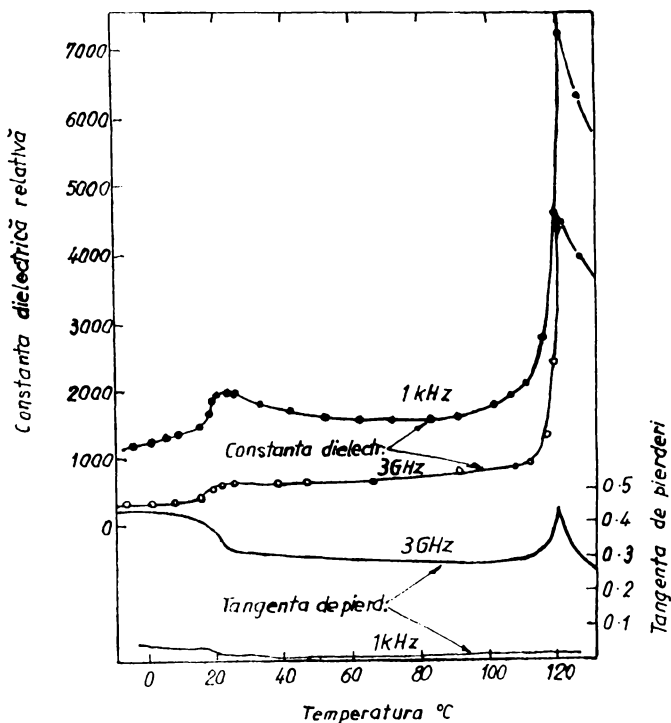


Fig. 4.1. Constanta dielectrică relativă și tangenta unghiului de pierderi pentru ceramica nepolară de BaTiO₃.

Se ține seama că monocristalul este puternic anizotrop și, în consecință, valorile găsite pentru ceramicile nepolare vor fi chiar media acestora (fig.4.2.).

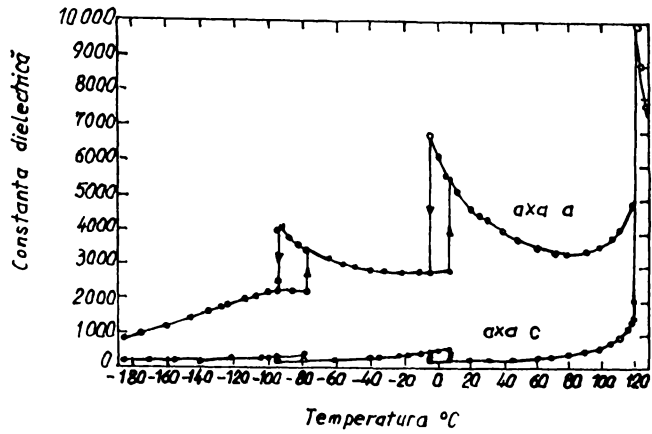


Fig.4.2. Constantele dielectrice relative K_a și K_c pentru monocristalul $BaTiO_3$ funcție de temperatură, măsurate în lungul axelor a și c.

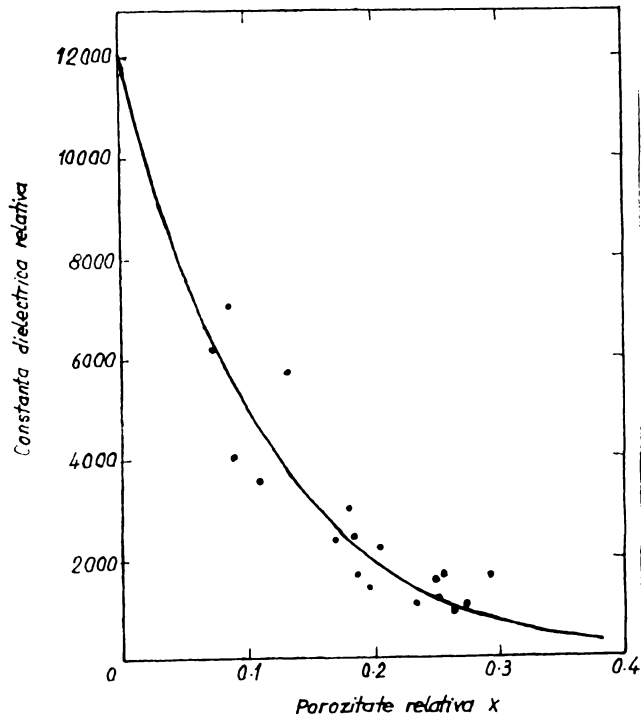


Fig.4.3. Variația constantei dielectrice măsurate cu porozitatea pentru ceramica $Ba_{0.72}Sr_{0.28}TiO_3$.

Probele ceramice polare prezintă valorile de anizotropie K și valoarea măsurată, de obicei, este K_3 (în stare liberă) la 1000 Hz pe probe mici suficient ca această frecvență să fie sub rezonanțele fundamentale.

Dependența constantei dielectrice de densitatea ceramicii

Densitatea teoretică a ceramicii de BaTiO_3 măsurată la temperatura camerei este $6,017 \text{ g/cm}^3$ iar efectul variației cu porozitatea a constantei dielectrice este redat în figura 4.3.

4.2.1. Structura de domenii a feroelectricilor

În funcție de numărul direcțiilor posibile ale vectorului polarizație spontană în rețeaua cristalină a feroelectricilor, ei se împart în:

- feroelectrici uniaxă, în care vectorul polarizație spontană are o singură direcție;
- feroelectrici multiaxă, în care vectorul polarizație spontană are mai multe direcții posibile în cristal.

Experimental se constată că în absența câmpului exterior monocristalele feroelectrice nu au o distribuție uniformă a polarizației spontane în tot volumul ci se formează domenii cu polarizare spontană uniformă, domenii separate prin pereți. În cristale uniaxă, polarizația spontană poate avea pentru aceeași direcție două sensuri posibile (pereți de 180° , figura 4.4.a). În cristalele multiaxă sunt posibile mai multe direcții ale polarizației spontane, deci în afara pereților de 180° pot apărea pereți de 90° în simetria tetragonală (figura 4.4.b) precum și alte tipuri de pereți.

Structura de domenii apare datorită micșorării valorii de echilibru a potențialului termodinamic al cristalului în lipsa oricăror neomogenități ale rețelei cristaline. Apariția unor defecte ale rețelei conduce la apariția unor pereți noi sau la o redistribuire în spațiu a celor existenți.

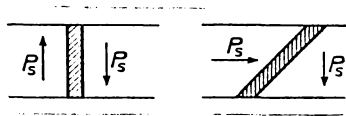


Fig.4.4. Pereți de 180° și 90° în cristalele feroelectrice.

În interiorul peretelui, direcția și mărimea polarizației spontane variază astfel încât să asigure trecerea de la un domeniu la celălalt în condițiile minimizării energiei suplimentare înmagazinate în perete. Astfel, pentru a asigura minimul energiei suplimentare în pereții de 180°, vectorul polarizației spontane trebuie să rămână paralel cu cel din interiorul domeniilor schimbându-și numai mărimea (figura 4.5.).

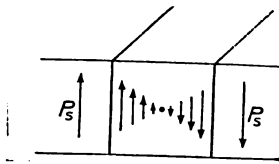


Fig.4.5. Variația vectorului polarizației spontane în interiorul unui perete de 180°.

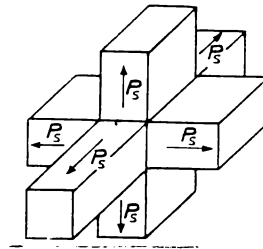


Fig.4.6. Orientarea domeniilor la BaTiO₃ - faza tetragonală.

Grosimea pereților de 180°, pentru BaTiO₃ feroelectric pentru care constanta de rețea este aproximativ 0,4 nm, reprezintă cel mult 2 nm iar a celor de 90°, cel mult 10 nm.

Atât teoretic cât și experimental s-a demonstrat că dimensiunea domeniilor nu este o proprietate fizică a cristalului, ci depinde de dimensiunile și forma acestora, de imperfecțiunile rețelei cristaline și de unele condiții de obținere. Structura de domenii este foarte labilă, schimbându-se atât sub

acțiunea unor factori externi (temperatură, câmp electric, tensiuni mecanice) cât și prin îmbătrânirea materialului.

Distribuția domeniilor în cristal respectă, pe lângă necesitatea asigurării minimului energiei înmagazinate, următorul principiu fizic: dacă printr-o tranziție de fază anumite elemente de simetrie dispar la nivelul celulei elementare (nivel microscopic), atunci aceste elemente de simetrie tind să se păstreze la nivel macroscopic printr-o distribuție corespunzătoare. Astfel, în urma tranziției de fază neferoelectric-feroelectric, cristalul tinde să-și distribuie astfel domeniile încât să nu creeze câmp electric exterior (la fel ca în faza neferoelectrică) și să păstreze, la nivel macroscopic, aceleași simetrii pe care le avusese celula elementară în faza neferoelectrică. De exemplu, pentru cristalele care în faza neferoelectrică au centrul de simetrie al celulei elementare - BaTiO_3 - domeniile se distribuie în faza feroelectrică astfel încât macroscopic cristalul să prezinte de asemenea centru de simetrie (figura 4.6.), deși celula elementară nu mai prezintă această proprietate.

Efectul câmpului electric

Efectul principal la aplicarea unui câmp electric puternic asupra ceramicii de BaTiO_3 este polarizarea domeniilor orientate favorabil; o menținere unidirecțională a câmpului polarizează ceramica, pe când un câmp alternativ cauzează histerezisul feroelectric.

Polarizarea în curent continuu

Aplicarea unui câmp electric în timpul răcirii ceramicii prin punctul Curie cauzează un maxim de aliniere deoarece dipolii sunt cel mai ușor de aliniați și apar spontan.

Polarizarea electrică spontană a monocristalelor BaTiO_3 este aproximativ $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, în timp ce polarizarea remanentă a ceramicii este în jur de $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ și este evident că numai o mică parte a polarizării posibile rămâne după îndepărtarea câmpului. Deși domeniul invers de 180° este complet numai circa 12% din domeniu trece prin 90° și jumătate revine la orientarea originală prin îndepărtarea câmpului. Într-o ceramică de simetrie tetra-

gonală ideală, o șesime trece în domeniu de 180° și două treimi trec la 90° . Polarizarea teoretică maximă pentru o ceramică polarizată complet poate atinge 83% din valoarea monocristalului. Efortul de polarizare în aceeași ceramică polarizată ideal poate fi 37% din deformarea monocristalului.

Un câmp electric înclinat schimbă temperatura de tranziție într-o ceramică, ea fiind indicată la aproape $2/3$ din valoarea găsită pentru monocristal și ridică, de asemenea, temperatura de tranziție secundară. O înclinație abruptă a câmpului electric continuu reduce pierderile ceramicii polarizate permițând materialului să fie folosit aproape de punctul Curie fără depolarizare cu condiția ca el să aibă aceleași direcții ca și câmpul original de polarizare.

Polarizarea în curent alternativ

Studiile de specialitate prezintă curbele histerezis într-un interval larg de temperatură; ele devin apropiate lângă punctul Curie și se închid în formă de S chiar deasupra lui (curbele duble se întâlnesc în cristale și nu în ceramică).

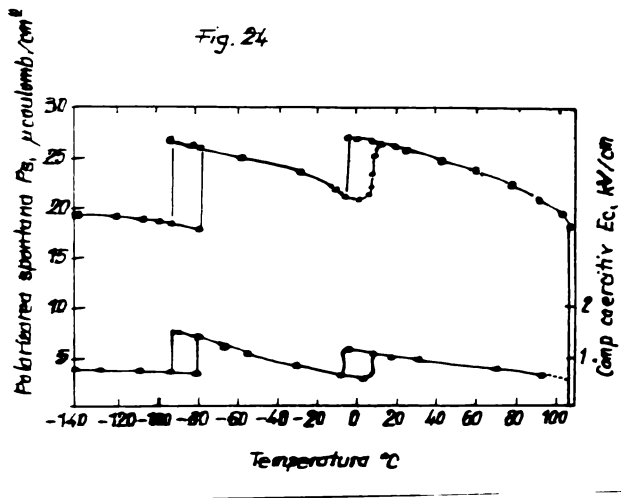


Fig.4.7. Polarizarea spontană și câmpul coercitiv ale monocristalelor BaTiO_3 în funcție de temperatură.

Polarizarea și câmpul coercitiv reprezentat prin măsurarea histerezisului sunt în foarte mare măsură dependente de natura probei chiar și pentru monocristale ce au largi variații față de $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Polarizarea și constrângerea monocristalelor de BaTiO_3 la 60 Hz sunt redată în figura 4.7.

Valorile cele mai mici ale câmpului coercitiv sunt de 1 KV/cm la 60 Hz iar pentru ceramică ele sunt mai mari datorită distribuției valorilor granulelor.

Curbele pentru ceramica BaTiO_3 și pentru monocristale sunt redată în figura 4.8.

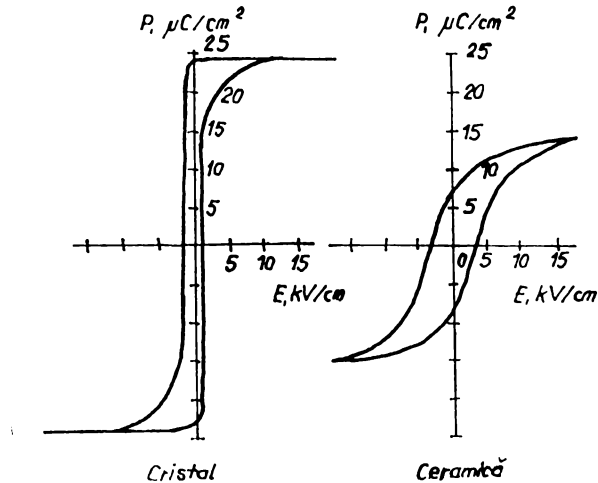


Fig.4.8. Curbele histerezis pentru monocristale și pentru ceramica de BaTiO_3 .

Câmpurile alternative aplicate la o ceramică polară cauzează efecte piezoelectrice; dacă ele devin excesive inițiază deschiderea unei curbe histerezis "încălnate". La menținerea câmpului ceramica tinde la depolarizare datorită unei combinații a încălzirii interioare și transformării parțiale cauzate de câmp.

4.2.2. Microstructura și domeniile feroelectrice

La răcirea BaTiO₃ la punctul Curie rețeaua cubică devine tetragonală prin alungirea de-a lungul axei "a" a cubului. Există șase direcții posibile pentru axele polare tetragonale în cadrul cristalului care dă naștere la două modele de domenii, în mod normal domeniul modelelor obișnuite. Domeniul particular al modelului format este rezultatul tensiunii create la punctul Curie, necompensării sarcinilor de suprafață și imperfecțiunilor fizice. Cristalele care se formează spontan uniform sunt rare. La tranzițiile mai joase, se naște un nou domeniu al modelului ca rezultat al noilor direcții luate de axele polare. Acesta este, de asemenea, un domeniu [111] care există deasupra și sub punctul Curie și nu influențează feroelectricitatea. El este cauza habitusului "aripă de fluture" a cristalelor mari.

Partea domeniului de 180° a axei polare se observă în lumina polarizată în monocristale și a fost mult analizată. În articolul său, Merz arată prezența domeniului de 180° prin aplicarea unui câmp înclinat care înclină axele polare și le face vizibile în lumină polarizată.

În ceramici, constrângerea fiecărei granule de vecinii ei este un factor în plus care favorizează existența complicatelor domenii.

Seriile de linii paralele în figura 4.9. provin de la alternativa dintre două poziții a axei c în domeniu de 90°. Modelul din figură rezultă de la combinarea perechilor de 90°. Domeniile de 180° se văd în relief în figura 4.9 și 4.10 ca și curbe neregulate "valuri de apă".

Ceramicile au întotdeauna structură cu domenii dacă dimensiunea cristalelor lor sunt suficient de mari. În general structura de domenii este foarte fină și scăderea rezoluției succede în producerea altei substructuri (figura 4.10).

Ceramica de BaTiO₃ poate avea largi diferențe în dimensionarea granulei depinzând de compoziția exactă și condițiile de procesare (figura 4.11). Ceramicile sunt formate din pudre de materiale de 1-5 μm. Ele recristalizează prin variația treptată în timpul arderii; frecvent se pot vedea granule uriașe, unele vizibile cu ochiul liber. În general, straturile de impuri-

tate intergranulară nu se văd, dar porii pot fi întâlniți la intersecțiile granulei. Cu exces de ioni de Ba^{2+} , se vede în general o matrice de textură fină, cu granule de 5-10 μm .

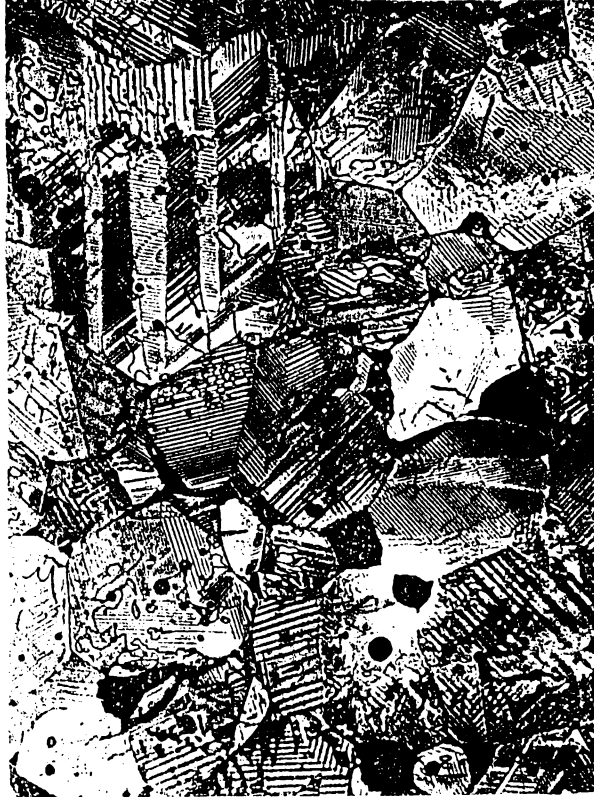


Fig.4.9. $BaTiO_3$ policristalin. Liniile fine albe și negre sunt domeniile de 90° ; liniile neregulate traversând domeniile de 90° sunt limitele domeniului de 180° .

Compozițiile considerate stoechiometrice au granule de aproximativ 20 μm într-un interval larg. Cu exces de ioni Ti^{4+} , creșterea granulei este mai rapidă și la temperaturi de ardere comparabile, aceeași ceramică are granule grosiere 50-100 μm sau mai mari.

Explicația acestor fenomene este evidentă din observarea punctelor de topire în diagrama de fază BaO-TiO₂. Arderea în oxigen și exces de ioni Ba²⁺ favorizează granulele mărite. Figura 4.11 arată câteva microstructuri tipice observate. Limitele granulare și pereții domeniului nu sunt normal vizibile și nu există, de obicei, fază intergranulară nefiind o continuitate.

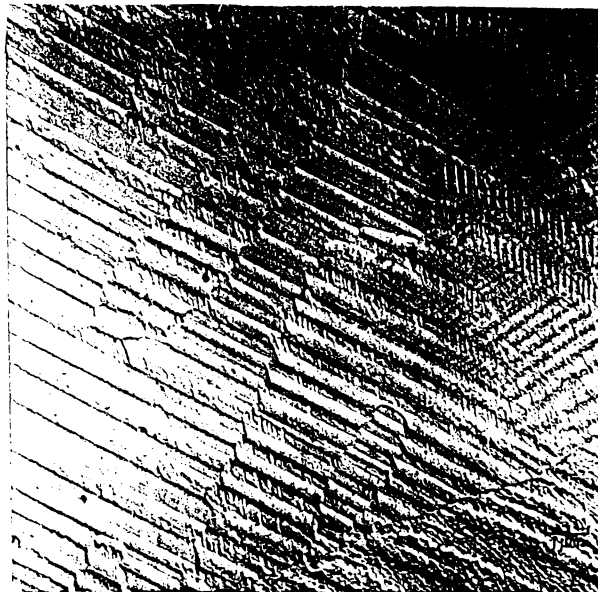
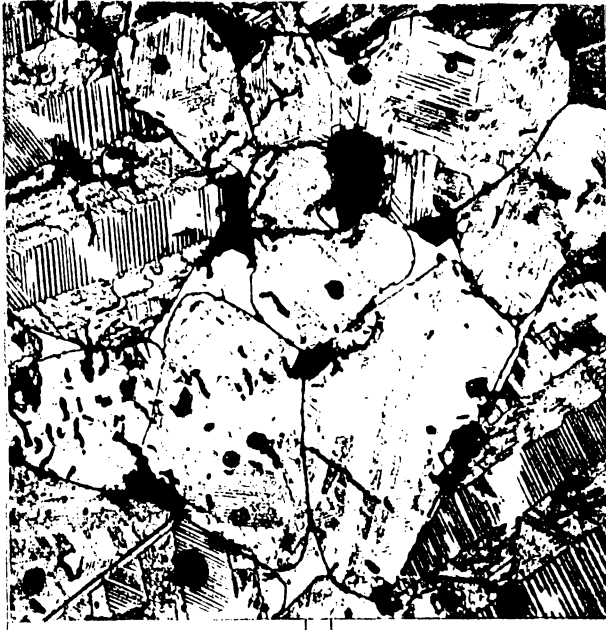


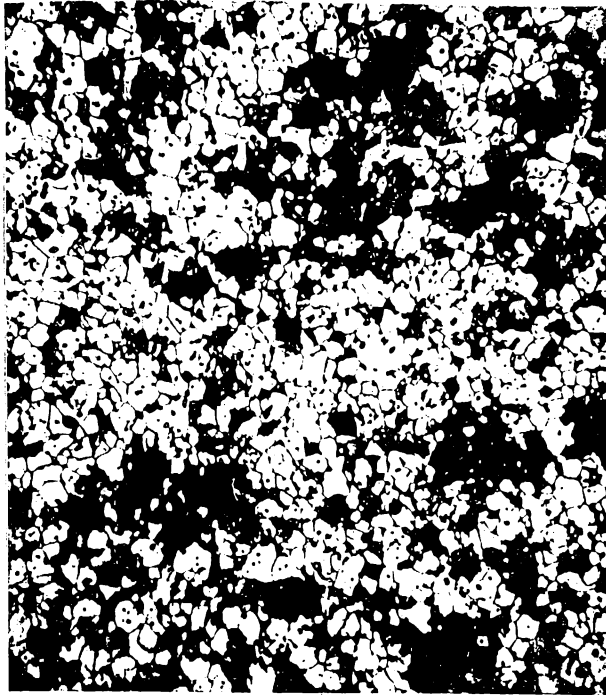
Fig.4.10. Micrografia electronică a ceramicii BaTiO₃ prezentând domeniul 180°.



a



b



c

Fig.4.11. Ceramica de titanat de bariu de :
(a) compoziție stoechiometrică arsă în aer;
(b) conținând un exces de 1 mol % TiO_2 ;
(c) conținând 2 moli % exces de BaO .

4.3. Sinterizarea titanatului de bariu

La estimarea influenței porozității asupra unor proprietăți ale materialelor cum sunt conductivitatea electrică sau termică este necesar să se determine forma porilor obținuți în condiții tehnice normale. În compoziția materialelor substituția particulelor disperse prin sfere conduce la o bună corelare între microstructură și proprietățile de câmp. Această aproximație se poate extinde și la pori care pot fi substituiți prin sfere iar forma lor se poate descrie și măsura cantitativ, adaptată teoretic și experimental la realitățile probabile din tehnologia sinterizării [43]. Se cunoaște că, în toate etapele de sinterizare forțele energetice pentru transportul de material sunt cauzate de tendința de a reduce energia superficială, pentru care raportul suprafață-volum este un bun criteriu.

Se disting în acest sens, două tipuri de sinterizări:

1. sinterizare fără modificarea volumului specific;
2. sinterizare însoțită de micșorarea volumului specific.

Porozitatea unui eșantion ceramic este un parametru important de care trebuie să se țină cont pentru interpretarea proprietăților dielectrice ale granulelor. Pentru calculul proprietăților dielectrice ale granulelor plecând de la cele ale eșantionului este necesar să se cunoască legea care definește permeabilitatea (ϵ) a "amestecului" format din granule și pori [68]. Legea lui Lichtenecker se aplică mai greu ceramicilor feroelectrice pentru că raportul între permeabilitatea celor doi constituenți este foarte mare și nu se ține cont de forma porilor.

Porozitatea unei ceramici cu densitatea d , a cărei densitate teoretică este d_1 se definește prin relația

$$p = 1 - \frac{d}{d_1}$$

Dacă V este volumul eșantionului, V_a volumul aerului conținut în pori, ϵ_1 permeabilitatea granulelor și ϵ_0 permeabilitatea aerului, legea lui Lichtenecker se scrie:

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_1^{1 - \frac{V_a}{V}} \epsilon_0^{\frac{V_a}{V}}$$

iar permeabilitatea relativă $\langle \epsilon_r \rangle$

$$\langle \epsilon_r \rangle = \epsilon_{tr} \left(1 + \frac{V_p}{V} \right)$$

În relația lui Lichtenecker nu intervin diferitele forme de pori ce se pot întâlni în două eșantioane cu aceeași porozitate dar considerații pur geometrice permit evidențierea influenței formei porilor asupra constantei dielectrice medii.

Astfel, se poate imagina că ansamblul de pori dintr-un eșantion se grupează în miezul acestuia pentru a forma o singură cavitate. Se presupune că eșantionul este cub cu muchia A iar cavitatea este paralelipipedică cu dimensiunile a, b, c și suprafețele b și c paralele cu fețele metalizate (fig. 4.15).

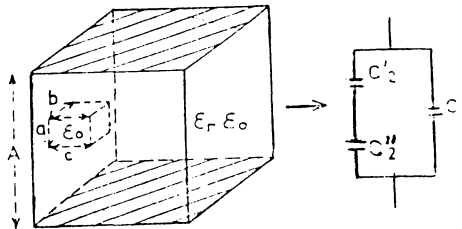


Fig.4.15. Gruparea porilor în volum; schema electrică echivalentă a sistemului.

Această grupare este posibilă dacă se presupune că în eșantionul real ca și în cel sintetizat toate suprafețele echipotențiale sunt plane paralele cu electronii.

Capacitatea unui astfel de cub este suma:

- capacității C_1 a suprafeței $A^2 - bc$ de grosime A și constanta dielectrică $\epsilon_r \epsilon_0$

$$C_1 = \frac{A^2 - bc}{A} \cdot \epsilon_r \epsilon_0$$

- capacitatea C_2 constituită din capacitățile C_2' și C_2'' .

Capacitatea C_2'' are suprafața bc și grosimea A-a pentru constanta

$\epsilon_r \epsilon_0$.

Capacitatea C_2 are suprafața bc și grosimea a și constanta dielectrică $\epsilon_r \epsilon_0$.

$$C_2 = \frac{bc}{a} \cdot \epsilon_0$$

Constanta dielectrică relativă medie este

$$\langle \epsilon_r \rangle = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{C_1 + C_2}{A} \quad \text{și}$$

$$\langle \epsilon_r \rangle = \epsilon_r \left[1 - \frac{u(\epsilon_r - 1)}{1 + l(\epsilon_r - 1)} \right]$$

unde $u = \frac{abc}{A^3}$ - volumul relativ al porilor și $l = \frac{a}{A}$ - factorul de formă a porilor.

Pentru $l = 1$ ($a = A$) se obțin în cazul extrem pori filiformi perpendiculari pe electrozi iar când $l = 4$ se obțin pori lamelari ($bc = A^2$) paraleli cu electrozii:

$$\epsilon_r = \epsilon' (1 - j \text{tg} \delta)$$

unde δ - unghiul de pierderi dielectrice.

Se pot calcula astfel, constante dielectrică medie $\langle \epsilon' \rangle$ și tangenta unghiului de pierderi medie $\langle \text{tg} \delta \rangle$ din

$$\langle \epsilon_r \rangle = \langle \epsilon' \rangle (1 - j \langle \text{tg} \delta \rangle)$$

Când $\epsilon' \gg \Lambda$ (materiale feroelectrice) se obține o aproximație

$$\langle \epsilon' \rangle = \epsilon' \left[1 - \frac{u \epsilon'}{1 + l \epsilon'} \right]$$

$$\langle \text{tg} \delta \rangle \cong \text{tg} \delta \left[1 - \frac{u \epsilon'}{[1 + (i - u) \epsilon'] [1 + l \epsilon']} \right]$$

Acest calcul empiric arată că, o cunoaștere a caracteristicilor dielectrice a materialului de bază și a porozității (u) a eșantionului studiat nu este suficient pentru calculul valorilor medii (ϵ') și ($\text{tg} \delta$). În cazul materialelor feroelectrice problema este mai dificilă din cauza anizotropiei dielectrice a granulelor. Se concluzionează că variația proprietăților dielectrice după procesul de fabricație se datorează doar în parte fluctuațiilor de porozitate.

Efectuarea măsurătorilor de porozitate la eşantioane cu granulometrie cunoscută arată că există două tipuri de porozitate:

- porozitatea ce apare în epruvetele frite la temperatură joasă ce se caracterizează printr-un număr mare de pori închiși de dimensiuni mici;

- porozitatea epruvetelor frite la temperatură înaltă caracterizată prin pori de dimensiuni mai mari. Această creștere de dimensiune se datorează creșterii dimensiunilor medii ale granulelor provocate de recristalizare.

Deci, este posibil ca epruvetele frite la temperaturi apropiate de 1460°C să prezinte un maxim de permeabilitate dacă în aceste cazuri, porozitatea este minimă.

4.3.1. Influența temperaturii asupra gradului de densificare

Pudrele de titanat de bariu - $BaTiO_3$ - pentru obținerea produsului finit, se pregătesc în vederea fasonării în forma dorită prin diverse procedee. În acest caz s-a folosit metoda presării din pulberi obținându-se epruvete cu diametrul de 30 mm și înălțime de 1,5-2 mm.

Deoarece materialul de presare nu prezintă proprietăți de liere în stare crudă s-a folosit un liant organic tip OPTAPIX, recomandat pentru produsele cu funcție de utilizare electrică ca urmare a faptului că, la arderea lui rezultă un conținut minim de cenușă și deci nu va afecta decât în foarte mică măsură proprietățile electrice ale ceramicii.

În vederea stabilirii temperaturii optime de sinterizare epruvetele au fost presate în matrițe metalice, la o forță de presare constantă de 1150 kgf/cm². După uscare până la o umiditate sub 1% se supun tratamentului termic în cuptor electric la temperaturi de 900°C, 1100°C, 1250°C, 1280°C și 1300°C cu palier de temperatură finală de 3 ore. Asupra epruvetelor arse s-au făcut determinări de porozitate aparentă și densitate rezultatele fiind prezentate în tabelul 4.1.

Tabel 4.1. Porozitatea aparentă și densitatea ceramicii de BaTiO₃

Nr. probă	900°C		1100°C		1250°C		1280°C		1300°C	
	P _a [%]	d	P _a [%]	d	P _a [%]	d	P _a [%]	d	P _a [%]	d
1	11,23	3,53	9,15	3,87	1,14	4,30	0,50	5,33	0,00	5,42
2	11,02	3,60	9,99	3,63	0,99	4,33	0,20	5,52	0,00	5,60
3	10,86	3,61	10,61	3,54	1,04	4,32	0,12	5,60	0,00	5,71
4	11,39	3,49	9,56	3,77	1,10	4,29	0,35	5,43	0,00	5,65
5	11,15	3,48	9,73	3,80	1,08	4,43	0,41	5,48	0,00	5,58

Se observă din valorile determinate experimental că porozitatea deschisă scade până la valoarea 0,00%; temperatura optimă de ardere a ceramicii de titanat de bariu fiind de 1300°C; la temperatura de 1300°C, palier 3 ore, epruvetele ceramice nu prezintă porozitate deschisă [67]. Prezența porilor în materialul ceramic determină scăderea constantei dielectrice și creșterea pierderilor în condensatorul electric.

Variația porozității aparente și densității cu temperatura este redată în figura 4.16.

Se știe că densitatea teoretică a titanatului de bariu este 6,017 g/cm³; raportată la această valoare, densitatea ceramicii obținute este de 92,9% din valoarea teoretică la 1300°C și 58,83% din d_t la 900°C.

4.3.2. Influența forței de presare asupra proprietăților ceramicii dielectrice

Compactitatea produsului finit și în consecință și proprietățile electrice sunt influențate de modul de preparare a masei și mai ales de forța de presare în stare crudă a epruvetelor ceramice [51]. În acest sens, s-a urmărit influența forței de presare asupra structurii și proprietăților electrice ale produsului finit cu menținerea constantă a temperaturii de sinterizare la 1300°C cu palier la temperatura finală de 3 ore.

Rezultatele determinărilor sunt redată în tabelul 4.2.

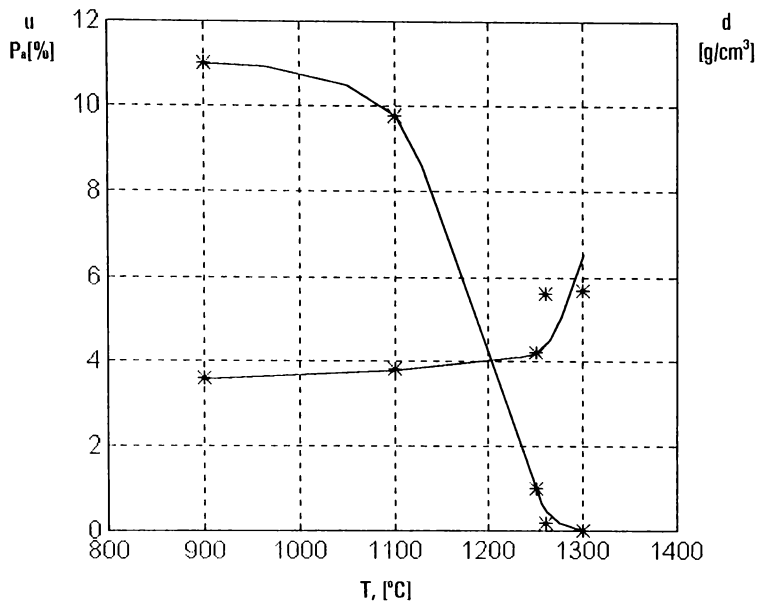


Fig.4.16. Variația caracteristicilor P_a și d cu temperatura.

T [°C]	P_a [%]	d [g/cm ³]
900	11,13	3,54
1100	9,81	3,72
1250	1,07	4,33
1280	0,32	5,47
1300	0,00	5,59

Probele de la 1 la 13 au fost fasonate având o umiditate de presare de 4,2% iar probele 14 la 20 cu o umiditate de presare de 8%.

Variația constantei dielectrice în funcție de forța de presare a pulberii ceramice este redată în figura 4.17.

Tabelul 4.2.

Nr. probei	Diametrul [mm]	Grosimea [mm]	Capacitatea [pF]	Constanta dielectrică	Forța de presare [kgf]	Porozitatea deschisă, [%]
1	36,0	5,02	1860	1036,04	7640	0,027
2	35,9	5,96	1580	1050,70	7640	
3	36,7	5,49	1810	1060,92	7640	
4	36,6	5,39	1850	1070,44	7640	
5	36,6	4,70	2090	1054,50	7640	
6	36,3	4,94	2020	1089,00	7640	
7	37,0	5,53	1900	1103,67	10700	0,00082
8	36,9	5,53	1960	1140,70	10700	
9	37,0	5,39	2030	1149,33	10700	
10	37,0	5,51	1970	1140,20	10700	
11	37,0	5,38	1990	1124,60	10700	
12	37,6	4,89	2150	1069,39	15275	0,0082
13	37,5	5,20	2280	1212,39	15275	
14	37,4	5,42	2200	1223,60	15275	
15	37,3	5,11	2270	1198,93	15275	
16	37,5	5,06	2360	1221,14	15275	
17	36,5	5,18	2050	1146,21	10700	
18	36,5	4,85	2150	1125,54	10700	
19	37,0	4,98	2345	1226,69	15275	
20	36,9	5,00	2350	1240,94	15375	

Datele experimentale prezintă o creștere a constantei dielectrice cu mărimea forței de presare ceea ce evidențiază prezența unui alt factor de influență în fabricarea ceramicii de titanat de bariu pentru condensatori.

Din acest punct de vedere este importantă atât valoarea forței de presare cât și uniformitatea distribuției ei pe suprafața produsului, fiind ideală presarea izostatică.

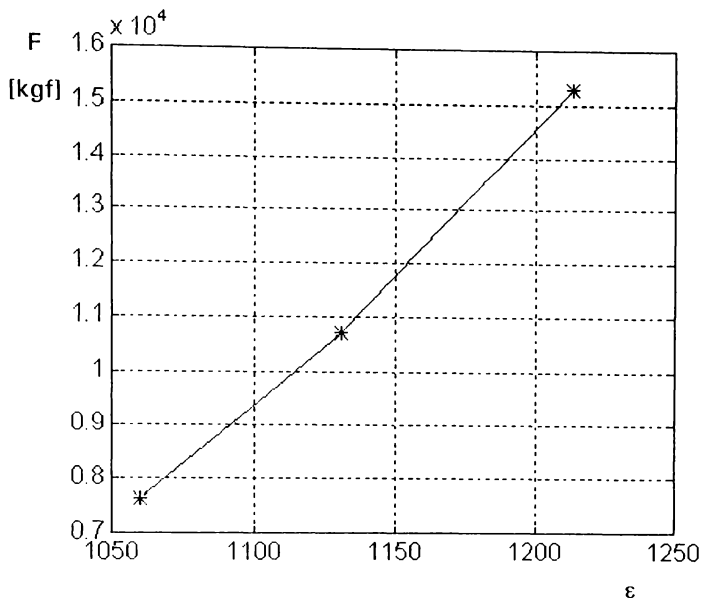


Fig.4.17. Variația constantei dielectrice(ϵ) cu forța de presare(F).

4.3.3. Proprietățile fizice, mecanice și electrice ale ceramicii

Realizarea de produse ceramice cu caracteristici chimice, fizice sau electrice perfect identice este foarte greu de realizat dar totuși sunt inacceptabile deosebiri esențiale.

Dielectricii ceramici pentru condensatori nu fac excepție, în acest caz, și realizarea lor a devenit posibilă ca rezultat al unui control atent al materialelor precursoare, al tehnologiei de fabricație și a altor măsuri ce se întreprind cu o mare precizie [40].

În procesarea ceramicilor pentru dielectrici există două procedee:

- a) fasonarea direct din materialele inițiale fără tratament termic preliminar și arderea produselor, sau
- b) realizarea unui material sintetic tratat termic în prealabil.

Materialele tratate termic în prealabil pierd sub aspectul economicității dar câștigă din punct de vedere al calității, și anume:

- caracteristicile și compoziția chimică ale pulberii sunt mai constan-

te, variațiile se pot corecta;

- precizia dimensiunilor se menține, deformarea și fisurile se previn.

Pentru realizarea condensatorilor ceramici pe bază de titanat de bariu se preferă metoda precursorilor sintetici, metodă utilizată și în cazul experimentărilor proprii. În acest sens, s-au făcut investigații asupra materialului ceramic, obținut din precursori sintetici, în ceea ce privește caracteristicile fizice, mecanice și electrice și compararea cu valorile impuse masei pentru condensatori CER 350.

Valorile obținute sunt redată în tabelul 4.3 [44].

Tabel 4.3.

Nr. crt.	Denumirea determinărilor	U.M.	Valori măsurate	Valori impuse
1	Absorbția de apă	%	0,00	-
2	Densitatea aparentă	g/cm ³	5,3	min 4,0
3	Porozitatea deschisă	%	0,0	0,00
4	Rezistența la încovoiere-neglazurat	N/mm ²	50,66	min. 50
5	Coeficient de dilatare termică liniară	°C ⁻¹		
	20-100°C		4,79·10 ⁶	
	20-300°C		8,299·10 ⁶	
	20-600°C		10,130·10 ⁶	
6	Rigiditatea dielectrică	kV/mm	5,25	min 2
7	Tensiunea de ținare, 1min.	kV	8	min 2
8	Constanta dielectrică		1200	350-3000
9	Tangenta unghiului de pierderi dielectrice 1MHz		31·10 ⁻³	35·10 ⁻³
10	Rezitivitatea de volum, 20°C	Ω·cm	2,42·10 ¹¹	min 10 ¹⁰

4.4. Obținerea condensatorilor

Tehnologia de fabricație a condensatorilor ceramici se poate rezuma în trei etape importante:

Sinteza pudrelor → **Fasonarea** → **Tratamentul termic**

Experiența a demonstrat că natura pulberii precursor influențează fiecare etapă a procedurii de preparare precum și proprietățile electrice finale ale condensatorilor ceramici obținuți din materiale feroelectrice de tip II, în special BaTiO₃ (90-98 %) și adaosuri.

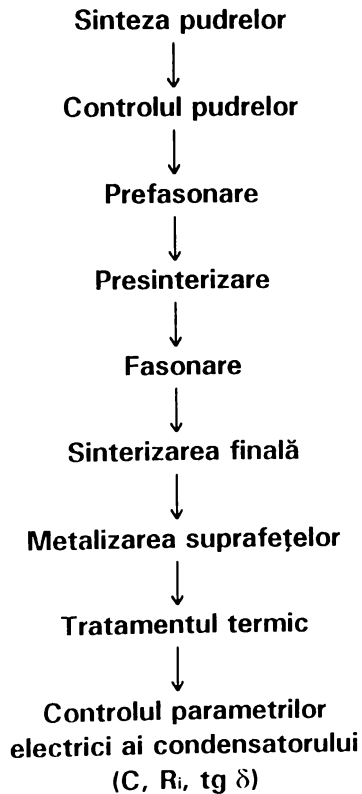


Fig.4.18. Fluxul tehnologic de obținere a condensatorilor ceramici.

Condensatorii se realizează în diferite forme: disc, multistrat sau tubulari.

Fluxul tehnologic de fabricare a condensatorilor se redă în figura 4.18, pornindu-se de la pudrele preparate și analizate din punct de vedere fizico-chimic, mecanic și electric.

Condensatorii ceramici de formă simplă și anume formă disc, se fasonază prin presare din pudre iar cei de formă tubulară prin tragere din pastă plastică, urmând apoi operația de sinterizare finală deoarece produsele obțin forma impusă direct de la fasonare.

În cazul experimentărilor, din pudrele analizate anterior s-au realizat condensatori ceramici de forma prezentată în figura 4.19.

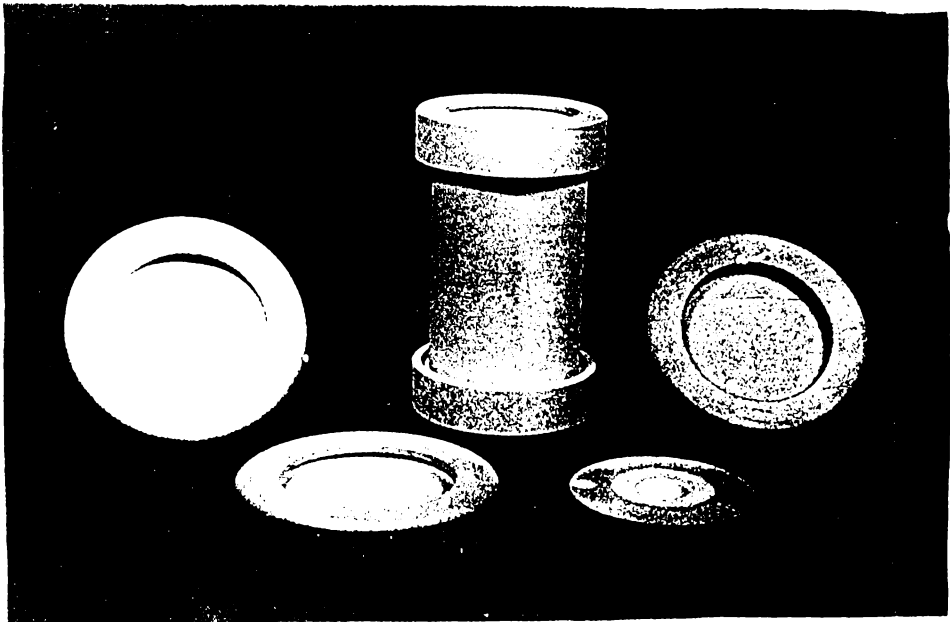


Fig.4.19. Tipuri de condensatori ceramici.

În acest caz, s-a introdus o etapă de prefasonare în care s-a realizat calupul sau tubul inițial prin presare izostatică în forme flexibile la o presiune

ne de 900 bari la presa izostatică din cadrul secției de ceramică tehnică a societății Electroceramica S.A. Turda.

Pentru obținerea rezistențelor mecanice necesare prelucrării ulterioare s-a făcut o presinterizare la temperatura de 900°C într-un cuptor electric, în atmosferă de aer, cu o diagramă de ardere totală de 16 ore.

Fasonarea condensatorilor la forma dorită se face prin prelucrarea materialului presinterizat pe strungul mecanic de prelucrare a produselor ceramice.

Urmează apoi etapa de sinterizare finală a ceramicii la o temperatură de 1300°C cu palier la temperatura finală de 3 ore. Arderea s-a făcut în cuptor tunel cu o atmosferă neutrală spre oxidantă cu o durată totală a diagramei de 24 ore.

Produsele sinterizate sunt verificate din punct de vedere al aspectului, sortate, iar cele care prezintă defecte se elimină.

Metalizarea suprafețelor constă în depunerea unui strat de argint coloidal pe porțiunile destinate lipirii electrozilor. Acest strat are rolul de a asigura un contact uniform al suprafeței ceramicii și nu prin puncte (vârfuri) cum este suprafața unei ceramici arse și nemetalizate.

După tratamentul termic al stratului metalic depus se lipesc electrozii de cupru și condensatorii sunt trecuți la standul de încercări electrice pentru controlul parametrilor: constanta dielectrică, tangenta unghiului de pierderi dielectrice, rezistența de izolație, etc..

În funcție de valorile electrice măsurate și forma ceramicii, condensatoarele se asamblează în instalații electrice proiectate și fabricate pentru fiecare tip de condensator ceramic.

CAP.5. Ceramici dielectrice derivate din BaTiO_3 cu substituții și adaosuri

5.1. Soluții solide feroelectrice.

Titanatul de bariu - BaTiO_3 - în stare pură are partea reală a permitivității relative dependentă puternic de temperatură și tangenta unghiului de pierderi destul de ridicată astfel încât este recomandat în combinații cu alți componenți [69-71].

Ca urmare, pentru utilizări practice prezintă interes soluțiile solide ale titanatului de bariu cu alte combinații feroelectrice sau neferoelectrice în scopul obținerii uneia dintre următoarele variante [72]:

- componenta reală a permitivității foarte mare la temperatura obișnuită, deplasând temperatura Curie spre 20°C ; coeficientul de temperatură al permitivității acestor materiale nu se poate defini în acest caz;
- tangenta unghiului de pierderi mică la valori mari ale permitivității datorită deplasării spre temperaturi scăzute. [73];
- coeficientul de temperatură al permitivității cât mai mic determinând aplatizarea maximului de variație al permitivității reale cu temperatura [74-83]. Pentru deplasarea temperaturii Curie spre 25°C se folosesc soluții solide binare de feroelectrice cu neferoelectrice. Condiția fundamentală pentru obținerea unei soluții solide este ca razele ionilor substituți să fie apropiate.

De exemplu, în cazul diagramei $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ razele ionice ale Ba^{2+} și Sr^{2+} sunt $1,43\text{\AA}$ și $1,27\text{\AA}$ rezultatul fritării este soluția solidă $(\text{Ba}_x\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ pentru orice valoare x .

Scăderea temperaturii Curie este proporțională cu valoarea lui x (figura 5.1) iar extrapolarea dreptei experimentale până la $x = 1$ va determina temperatura Curie a SrTiO_3 la aproximativ 5K ceea ce se verifică.

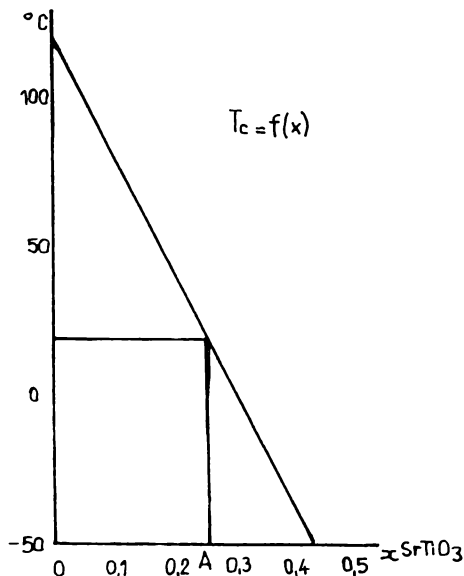


Fig. 5.1. Variația temperaturii Curie în ceramica $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$.

Compozițiile realizate în acest sistem pot ajunge la valori ale permitivității dielectrice la temperatura Curie de 10.000-12.000.

În cazul substituției de ioni în poziția Ti^{4+} se utilizează ionii de Sn^{4+} care au raza ionică de 0,74Å apropiată de 0,64Å cât are Ti^{4+} și deci soluția solidă $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ este ușor de realizat.

La substituțiile Sr^{2+} în locul Ba^{2+} , golul octaedric este întotdeauna ocupat de ionul de Ti^{4+} și dimensiunea octaedrului $[\text{BaO}_6]$ nu este decât puțin modificată în rețeaua parțial substituită; octaedrul conservă aproape total proprietățile cristalului, iar transformarea structurii cubice în tetragonală nu este însoțită de fenomene secundare; curba $\epsilon = f(T)$ este întotdeauna foarte ascuțită în punctul Curie.

În soluțiile solide de tip $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$, o parte din ionii Ti^{4+} sunt înlocuiți de Sn^{4+} și prin aceste substituții o parte din octaedri responsabili de apariția feroelectricității, vor avea ca și ion central Sn^{4+} în locul Ti^{4+} . Ca

urmare, posibilitățile de distorsionare și polarizare a unor celule elementare vor fi diferite față de ale altora, rezultând o aplatizare în jurul temperaturii Curie a dependenței $\epsilon = f(T)$ și o micșorare a pierderilor dielectrice.

Smolensky [84] a introdus termenul de tranziție de fază "difuză", presupunând că tranziția de fază nu are loc simultan în diferitele regiuni ale cristalului, datorită tensiunilor interne și variațiilor compoziționale. Considerând că aceste variații compoziționale sunt inerente distribuției statistice a ionilor ce intră pe poziții cristalografice echivalente, rezultă că diferitele regiuni din cristal vor fi caracterizate prin valori diferite ale temperaturii Curie. Mărimea intervalului de temperatură în care are loc tranziția va fi cu atât mai mare, cu cât este mai accentuată dependența temperaturii Curie de concentrația componentelor.

Din calculele lui Isupov [85], făcute pentru soluția solidă de tip $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ cu $n = 27.000$ celule elementare/regiune Kaenzig, a rezultat o lărgime a regiunii Curie de $6,4^\circ\text{C}$. Caracterul difuz al tranzițiilor de fază feroelectrice, a fost interpretat de Rolov [86] și Fritsberg [87] pe baza variațiilor heterofazice (cu temperatura), fără influența variațiilor compoziționale.

Caracterul difuz al tranzițiilor în ceramica feroelectrică pe bază de soluții solide se poate corela și cu structura granulară tipică pentru aceste materiale [88, 89]. Astfel, s-au elaborat modele privind echivalența tensiunilor electrice și mecanice, unii autori [90, 91] stabilind dependența constantei dielectrice de temperatură și tensiunea exterioară.

Ca urmare s-a ajuns la concluzia că, cu cât diametrul mediu al granelor este mai mic, cu atât tensiunile interne sunt mai mari și deci tranziția este mai difuză [92, 14].

5.1.1. Substituenți în compușii de tip perovskit

Compușii perovskitici, printr-o dopare corespunzătoare pot realiza caracteristici superioare celor deținute în mod normal cum ar fi: valoare pozitivă și ridicată a coeficientului de temperatură al rezistenței în apropierea punctului Curie (efect PTCR)[93], constante dielectrice cu valori ridicate și curbe de variație plate a permitivității relative funcție de temperatură.

Caracteristicile prezentate vor defini utilizarea ceramicilor ca materiale semi-conductoare pentru rezistoare PTC[94,95] sau ca și materiale dielectrice pentru diverse categorii de condensatoare. În funcție de utilizarea practica a ceramicii este necesar să se cunoască tipul, concentrația dopanților și modul de preparare. La alegerea dopantului (pentru Ba^{2+} sau Ti^{4+}) se impun anumite condiții [96]:

- stabilitatea dopantului în starea de valență respectivă;
- valori apropiate între raza ionică a dopantului și raza ionică a cationului pe care îl substituie în rețea;
- dopanții să nu fie substanțe volatile chiar în cazul temperaturilor înalte de sinterizare.

Substituțiile heterovalente cu elemente donoare provoacă un exces de sarcină pozitivă și pentru păstrarea electroneutralității excesul se compensează în două moduri:

- prin apariția electronilor de conducție a căror concentrație să fie egală cu concentrația sarcinii excedentare;
- prin crearea unor vacanțe (goluri) în rețeaua produsului.

Felul compensării este funcție de concentrația de dopant, presiunea parțială de oxigen din atmosfera de ardere, temperatura finală de ardere și condițiile de răcire.

Cercetările au arătat că se pot obține materiale cu caracter izolator prin ardere în atmosferă reducătoare [98] și a fost propus chiar un model al realizării conductibilității în aceste ceramici [99]. Dar, este indicată utilizarea impurităților cu caracter acceptor, în concentrație foarte scăzută, cu un ordin de mărime mai scăzută față de cea a dopantului donor. Efectul favorabil se evidențiază la acei acceptori ale căror nivele energetice se situează în banda interzisă, sub nivelele vacanțelor de oxigen ionizate, capabile să furnizeze electroni benzii de conducție la temperatura camerei.

Cinetica proceselor care se desfășoară la temperaturi înalte și în special viteza de răcire, joacă un rol esențial în proprietățile finale ale ceramicii. De exemplu, dacă $BaTiO_3$ dopat cu donori este răcit brusc în aer de la

temperaturi foarte înalte ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) se vor obține conductivități electrice mari.

Dacă, răcirea bruscă se face de la temperaturi mai scăzute ($T < 1200^{\circ}\text{C}$), materialul ceramic devine izolator. La o presiune parțială de oxigen echivalentă cu cea a aerului, la temperaturi mai ridicate de 1500°C , compensarea se realizează prin mecanism electronic, la temperaturi între 1200°C - 1500°C compensarea va fi mixtă (prin electroni și vacanțe cationice) iar la temperaturi mai mici de 1200°C compensarea se face preponderent prin vacanțe cationice.

Astfel, în funcție de viteza de răcire aplicată se poate obține o gamă foarte variată de materiale ceramice din punct de vedere al proprietăților electrice și anume de la materiale dielectrice cu permitivități foarte ridicate - pentru condensatoarele intergranulare, până la ceramici semiconductoare folosite ca rezistori PTC [102-104].

5.1.2. Soluții solide de tip $\text{BaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$

Substituțiile în pozițiile titanului se realizează cu ioni de Sn^{4+} sau Zr^{4+} și au forma $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ și $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, substituenții utilizați fiind SnO_2 respectiv ZrO_2 .

În cadrul sistemului ternar $\text{BaO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ cristalele mixte de tipul $\text{Ba}(\text{TiSn})\text{O}_3$ sunt plasate pe linia binară $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$. Se cunoaște că, BaTiO_3 și BaSnO_3 prezintă structuri perovskitice și ca urmare a compatibilității lor dimensionale și structurale formează soluții solide cu izomorfie totală [105]. În figurile 5.2 și 5.3 sunt prezentate variațiile capacității și tangentei unghiului de pierderi cu temperatura pentru soluția solidă $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$.

Se observă scăderea temperaturii de transformare cubic-tetragonale a compusului și ca urmare creșterea valorii constantei dielectrice la temperatura obișnuită.

De asemenea, zona de existență a fazei tetragonale este mult mai restrânsă. Pentru x sub 0,12 faza tetragonală nu există decât în intervalul de temperatură apropiat de 25°C și tranziția cubic-tetragonală este imediat urmată de tranziția tetragonal-ortorombică care se produce spre 23°C .

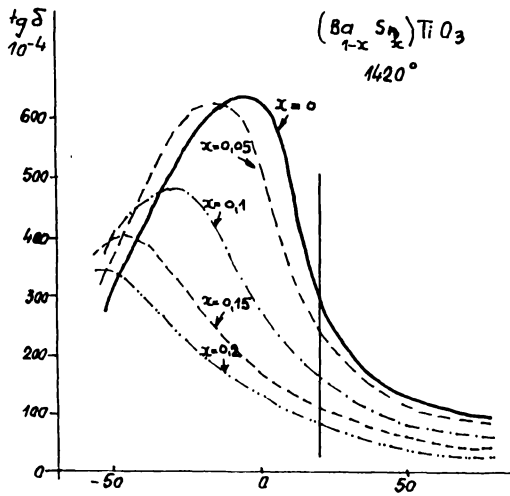


Fig. 5.2. Variația tangentei unghiului de pierderi dielectrice cu temperatura a $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$.

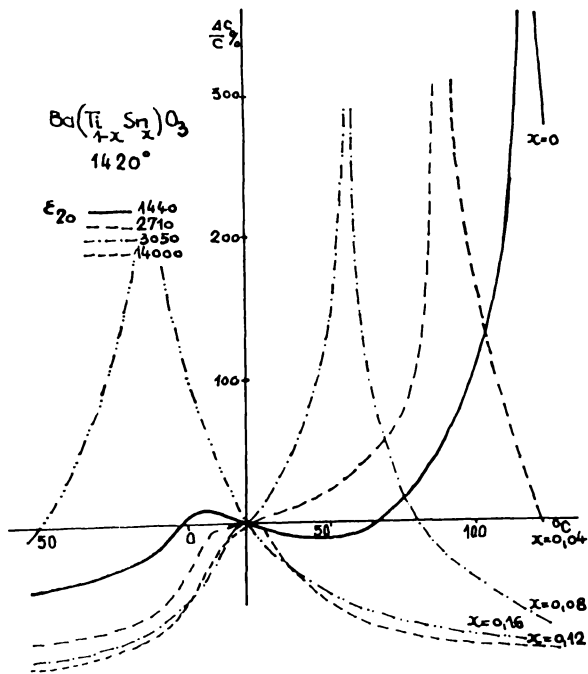


Fig. 5.3. Variația capacității dielectrice cu temperatura a ceramicii de $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$.

Tangenta unghiului de pierderi $\tan \delta$ la 20°C crește rapid când x variază de la 0 la 0,08 și apoi scade (fig.5.3).

Creșterea tangentei unghiului de pierderi $\tan \delta$, se datorează deplasării până la 23°C a temperaturii de tranziție tetragonal-ortorombică iar scăderea bruscă, când x crește, este determinată de scăderea rapidă a temperaturii de tranziție cubic-ortorombică existentă.

Soluțiilor solide $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ sunt puse în evidență în cadrul sistemului ternar $\text{BaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ de către Yanker și Kwestroo [106] care au evidențiat existența la temperaturi înalte a unui domeniu de soluții solide cu izomorfie continuă de-a lungul liniei binare $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$.

Integrarea ionului Zr^{4+} pe pozițiile ionilor Ti^{4+} din rețea se realizează mai dificil decât substituția $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, din cauza diferenței dintre razele ionice ale cationului substituent și cationului substituit - $r(\text{Zr}^{4+})=0,77\text{\AA}$ iar $r(\text{Ti}^{4+})=0,68\text{\AA}$. Din această cauză, la temperaturi mai scăzute, la anumite compoziții, soluțiile prezintă doar izomorfie parțială [107].

5.1.3. Soluții solide de tip $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$

În rețeaua perovskitică a titanatului de bariu se pot realiza substituții și în pozițiile cationului Ba^{2+} pentru realizarea de soluții solide izovalente sau heterovalente.

Sinteza și comportarea electrică a unor cristale mixte de tip $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ și $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a fost și este în continuare mult studiată [115-119].

Razele ionice, în aceste cazuri sunt: $r\text{Ba}^{2+}=1,35\text{\AA}$, $r\text{Sr}^{2+}=1,13\text{\AA}$ și $r\text{Ca}^{2+}=0,99\text{\AA}$ și în consecință se constată o integrare mai dificilă a Ca^{2+} față de cea a Sr^{2+} în structura BaTiO_3 .

Dacă în cazul sistemului $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ în care razele ionice ale Ba^{2+} și Sr^{2+} sunt apropiate, rezultatul fritării este soluția solidă $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ pentru orice valoare a lui x , în cazul sistemului $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ izomorfia nu este totală, existând un punct peritectic și o zonă de nemiscibilitate. Există, în acest caz, două tipuri de soluții solide parțiale, una derivând din BaTiO_3 cu structura perovskit și cealaltă derivând din structura CaTiO_3 care este mai mult ortorombică.

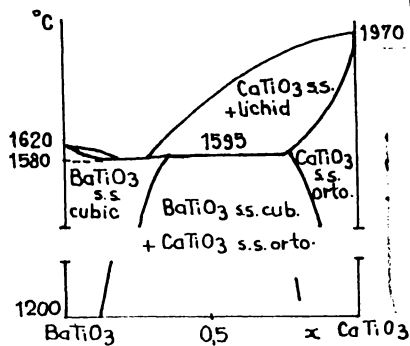


Fig. 5.4. Sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$.

Limitele de izomorfie se lărgesc cu creșterea temperaturii continuând să existe o zonă de desamestec chiar la temperatura de apariție a fazei lichide.

În consecință, CaO ca agent de substituție se recomandă doar în proporții reduse sau în combinație cu SrO.

Deplasările temperaturii Curie în cazul substituirii cationilor Ba^{2+} cu alți cationi A^{2+} se interpretează prin examinarea momentelor dipolare ale anionilor O^{2-} și cationilor A^{2+} .

Aceste momente tind să mențină ionii pe loc cu atât mai mult cu cât forțele de legătură A-O sunt mai puternice; ele depind direct de temperaturile de topire ale oxidilor $\text{PbO-880}^\circ\text{C}$, $\text{BaO-1933}^\circ\text{C}$, $\text{SrO-2430}^\circ\text{C}$ și deci ele sunt mai puternice pentru SrO și descresc la BaO și PbO. Stabilitatea rețelei cristaline datorată acestor forțe explică apariția la răcire a varietăților tetragonale mai repede decât pentru BaTiO_3 și SrTiO_3 . Pentru cristalele mixte ansamblul rețelei se consolidează prin aportul de legături puternice și deci temperaturile Curie cresc când cantitatea de dopant crește.

Constanta dielectrică a cristalelor nemiscibile.

Substituțiile de ioni cu polarizabilitate și raze ionice diferite măresc energia liberă a rețelei cristaline care rămâne în echilibru atât cât această energie nu depășește un nivel admisibil. În continuare se produce o distrugere a rețelei, se realizează un nou aranjament al ionilor cu formarea a două

soluții solide stabile la temperatura considerată.

Dacă ϵ_1 și ϵ_2 sunt constantele dielectrice ale fiecărei soluții solide formate, x_1 și x_2 concentrațiile lor în volum, constanta dielectrică ϵ a ansamblului este dată de relația lui Lichtenecker:

$$\log \epsilon = x_1 \log \epsilon_1 + x_2 \log \epsilon_2$$

Interpretarea fenomenologică a unor proprietăți a titanatului de bariu făcută din alte puncte de vedere decât substituțiile izo sau heterovalente în poziția Ba^{2+} sau Ti^{4+} arată că constanta dielectrică relativă și tangenta unghiului de pierderi $\text{tg } \delta$ a ceramicilor feroelectrice sunt foarte dependente de condițiile de preparare ale eșantioanelor, de tratamentele electrice și termice la care sunt supuse.

Nomura [120] a remarcat că mărirea duratei de fritare a ceramicii cu compoziția $(\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ are ca efect mărirea constantei dielectrice și scăderea temperaturii Curie. Efecte asemănătoare au remarcat Delanay și Kaiser [121] mărind temperatura de fritare a unei ceramicii $(\text{Ba}_{0,88}\text{Sr}_{0,12})\text{TiO}_3$ și $(\text{Ba}_{0,88}\text{Pb}_{0,12})\text{TiO}_3$, Herbert [122] remarcă faptul că îmbătrânirea ceramicii de BaTiO_3 cu adaos de MgO și MnO_2 are ca și consecință scăderea constantei dielectrice și ridicarea temperaturii de maxim a constantei dielectrice iar Berton și Roelandt [123] au demonstrat creșterea temperaturii de tranziție și scăderea constantei dielectrice maxime prin scăderea temperaturii de ardere a epruvetelor de titano-zirconat de bariu-calcium și stronțiu.

În consecință, pentru o compoziție electrică dată, valoarea maximă a constantei dielectrice și temperatura la care se produce maximum nu sunt mărimi independente. Această dependență a fost evidențiată de Micheron [68] prin examinarea a două eșantioane de $(\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})\text{TiO}_3$ preparate din aceeași masă și arse la temperaturi de 1330°C și 1380°C . Se remarcă faptul că, la temperatura maximă de fritare corespund cele mai mari valori ale constantei dielectrice dar și a pierderilor. Dar, cele două curbe sunt asimptotice la hiperbolă, deci caracteristică legii Curie, ceea ce dovedește că ϵ și T_c sunt caracteristici ale compoziției.

5.1.4. Substituții heterovalente în BaTiO₃

Substituțiile de ioni în rețea presupun înlocuirea ionilor rețelei de bază cu ioni străini izo sau heterovalenți, ionii eliminați determinând apariția unui nou compus [124, 125]. De exemplu, când cationul substituie Ba²⁺, BaO eliberat poate forma cu o moleculă de BaTiO₃, ortotitanatul Ba₂TiO₄ iar la substituția în poziția Ti⁴⁺ se formează BaTi₂O₅ compuși nedoriți în ceramica de titanat de bariu, deoarece diminuează constantele dielectrice.

În cazul substituțiilor heterovalente, ca și substituenți se folosesc ioni de valență mai mare decât cationii rețelei perovskitice care se constituie în centre donoare care modifică chimia defectelor în rețea [126, 127] determinând implicit modificarea proprietăților electrice ale ceramicii în sensul dorit, în funcție de tipul și cantitatea dopantului utilizat și factorii de procesare [128-131].

Cationii trivalenți (M³⁺) care pot substitui ionii de bariu sunt Sb³⁺, Bi³⁺ și La³⁺ iar cationii pentavalenți care pot ocupa pozițiile Ti⁴⁺ sunt, în mod obișnuit Nb⁵⁺ și Ta⁵⁺ care au razele ionice 0,69Å și respectiv 0,68Å.

Substituțiile izo- sau heterovalente se pot realiza și concomitent la ambii cationi simultan (Ba²⁺ și Ti⁴⁺), numite substituții mixte [132, 133].

5.2. Sinteza și proprietățile ceramicii pe bază de titanat de bariu cu substituții și adaosuri

5.2.1. Compoziția și metoda de preparare

Ceramica feroelectrică de titanat de bariu, fără și cu materiale dopante, cu sau fără adaosuri mineralizatoare, reprezintă o clasă importantă de materiale cu utilizare în industria electrotehnică, în special ca materiale dielectrice cu permitivitate ridicată și pierderi scăzute.

În prezent, în obținerea ceramicii tehnice, se utilizează și se extind noile procedee din tehnologia tradițională a materialelor silicatică dând astfel posibilitatea transpunerii în practică a multitudinii cercetărilor teoretice actuale, mai ales în domeniul ceramicii dielectrice de titanat de bariu.

Procedeul tipic de fabricare a materialelor sintetice pentru dielectricii ceramici este procedeul la baza căruia stau reacțiile în fază solidă între componentii de reacție, și care impune obținerea unui amestec de reacție deosebit de omogen, cu dificultăți în asigurarea difuziei substanței solide.

Ceramica feroelectrică bazată pe soluții solide de tip $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ a fost și este mult studiată în țări cu tradiție în ceramica tehnică avansată.

Substituirea progresivă a ionilor Ti^{4+} , în BaTiO_3 , prin Zr^{4+} schimbă maximul permitivității dielectrice de la 130°C la o temperatură mai joasă și mărește permitivitatea. Se cunoaște că, permitivitatea și temperatura Curie sunt dependente puternic de omogenitatea chimică, densitatea și dimensiunile granulei ceramicii.

Ceramica $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ se obține prin fasonarea și arderea ceramicii din amestecuri de BaCO_3 , TiO_2 și ZrO_2 sau amestecuri presinterizate de BaTiO_3 și BaZrO_3 . La ardere se formează soluții solide dar, gradul echilibrului chimic atins depinde puternic de condițiile sinterizării. Măsurători de permitivitate a sistemului de neechilibru BaTiO_3 - BaZrO_3 evidențiază o temperatură mai ridicată a punctului Curie decât în cazul în care se atinge echilibrul chimic [146].

Depinzând de viteza de difuzie și tipul reacției, fazele de neechilibru se pot forma local influențând densificarea și în final microstructura. În continuare, viteza de difuzie neuniformă poate cauza dezvoltarea unei noi porozități și dilatarea în locul contracției în timpul sinterizării.

Datorită faptului că BaTiO_3 este cubic la temperatura camerei, ei pot forma o serie completă de soluții solide prin simpla interdifuziune a ionilor de Ti^{4+} și Zr^{4+} .

Raza ionică diferită a Ti^{4+} (0,064 nm) și Zr^{4+} (0,087 nm) precum și punctele de topire (1618°C pentru BT și 2700°C pentru BZ) pledează pentru difuzia preferențială a Ti^{4+} .

Formarea cristalelor mixte de tip $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ în care x variază de la 0 la 0,5 a fost și este mult cercetată pentru realizarea unei ceramici de condensatori cu permitivitate dielectrică ridicată, pierderi scăzute, dar mai ales pentru scăderea temperaturii Curie a feroelectricului. În lucrările [108, 109] autorii studiază sinteza și caracteristicile acestor ceramici utilizând metoda directă, din materiile prime BaCO_3 , TiO_2 și SnO_2 .

Ceramicile studiate în prezenta lucrare, sunt preparate din precursori sintetici, BaTiO_3 , BaSnO_3 și BaZrO_3 . Sinteza și proprietățile BaTiO_3 au fost tratate detaliat în capitolul 3. BaSnO_3 și BaZrO_3 au fost sintetizați din BaCO_3 , SnO_2 și ZrO_2 de puritate tehnică, prin metoda reacțiilor în fază solidă, într-un flux tehnologic similar celui de obținere a BaTiO_3 .

Studierea influenței adaosurilor de TiO_2 și/sau Sb_2O_3 asupra microstructurii și proprietăților ceramicii de BaTiO_3 s-a făcut prin sinterizarea unor mase în care s-a variat raportul molar al componentelor.

Compozițiile studiate sunt redate în tabelul 5.1.

Amestecurile dozate sunt omogenizate umed în mori cu bile, timp de 3 ore pentru realizarea unei bune uniformități compoziționale și apoi uscate în etuva electrică la o temperatură de 150°C, până la umiditate zero.

Pentru stabilirea temperaturii de sinterizare a maselor preparate s-a studiat, cu ajutorul unui microscop termic, comportarea la încălzire a acestor ceramici, redate în figura 5.5.

Tabelul 5.1.

Compoziția maselor ceramice (moli)

Compus	Nr. probă	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	25	26	27
BaTiO ₃		0,3863	0,3863	0,4077	0,3863	0,4077	0,3863	0,3863	0,3433	0,3863	0,3648	0,3433	0,3219	0,3004	0,4120	0,4249	0,4120
TiO ₂		0,0625	0,0625	0,0625	0,0625	.	.	.	0,0625			
BaSiO ₃		0,0164						0,0164	0,0164				.			.	.
BaZrO ₃			0,0181				0,0181		0,0181							.	
Sb ₂ O ₃					0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0171	0,0342	0,0514	0,0685	0,0856	0,1027			
ZnO							.	.					.		0,0025	0,0025	0,0025
CuO								.						.	0,050	0,0125	0,0025
NiO						.						.		.	0,0027	0,0027	0,0533

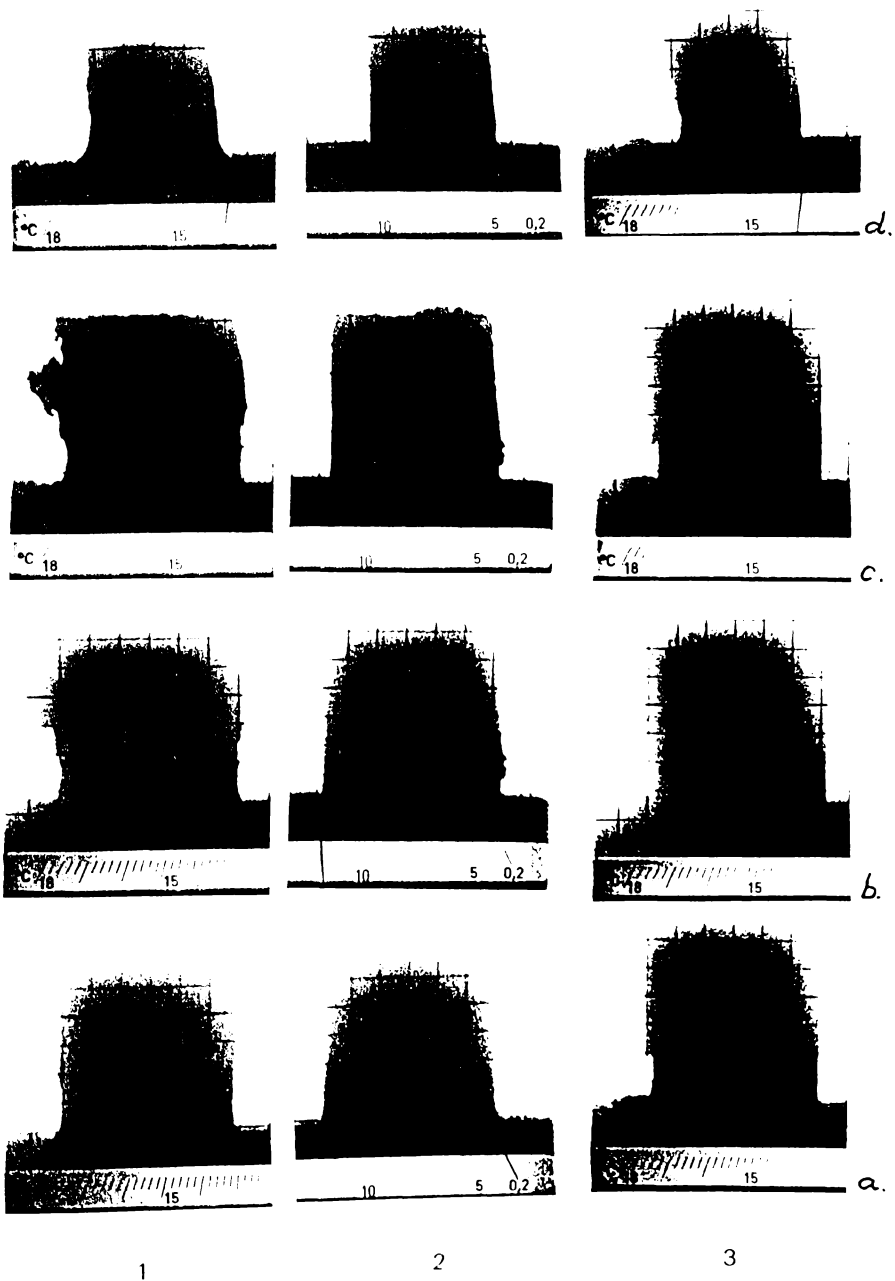
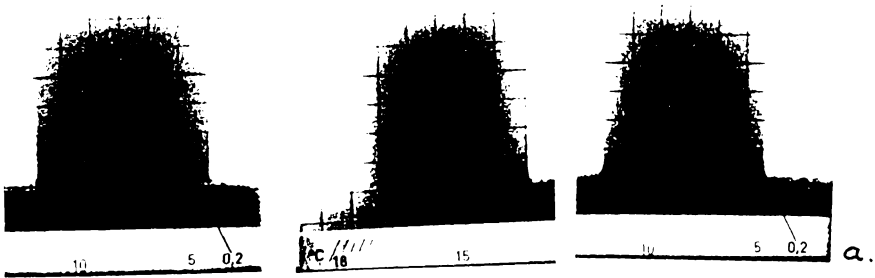
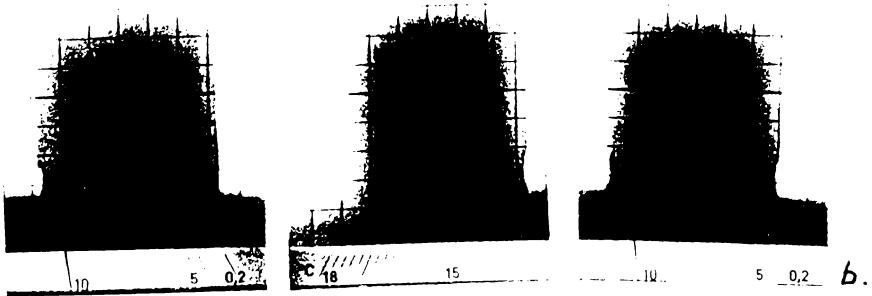
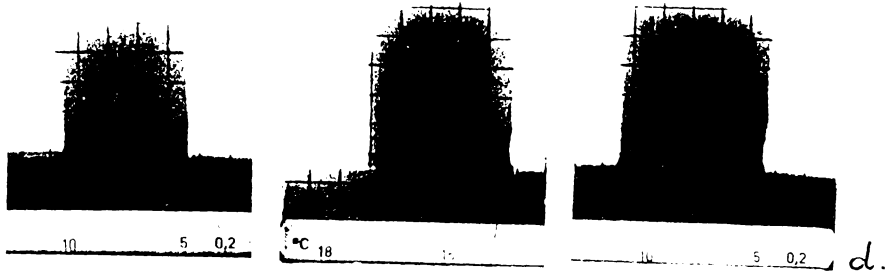


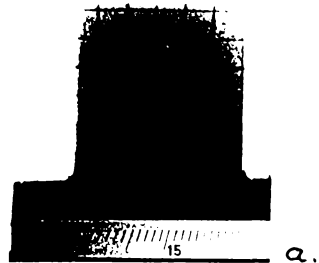
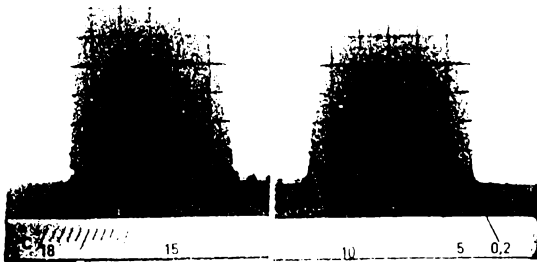
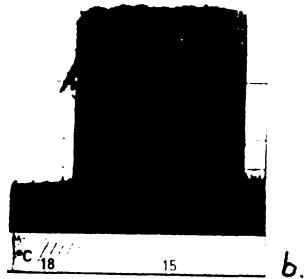
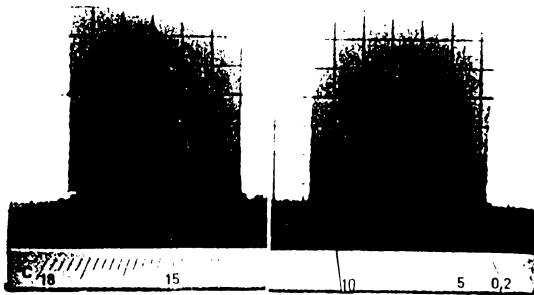
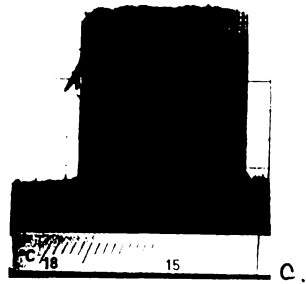
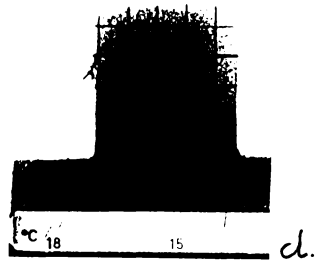
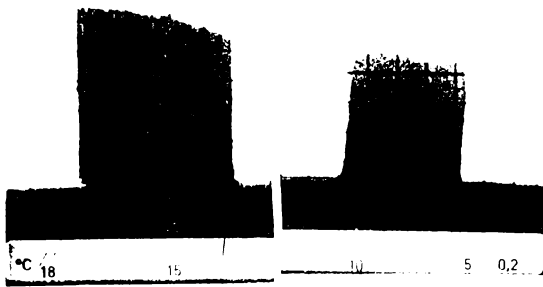
Fig.5.5. Comportarea termică a compozițiilor 1-3 la temperaturi de a) -20°C, b) 1100°C, c) 1200°C, d) 1350°C



4

5

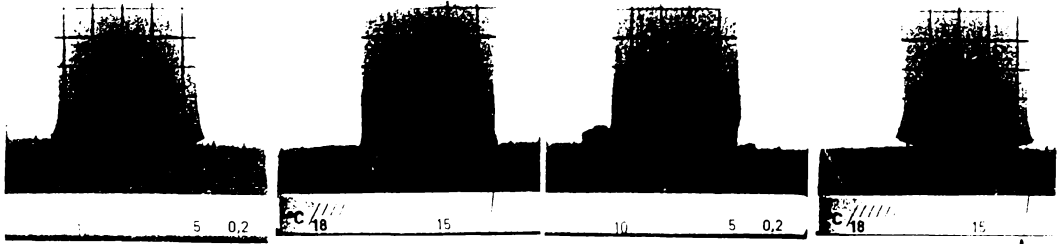
6



7

8

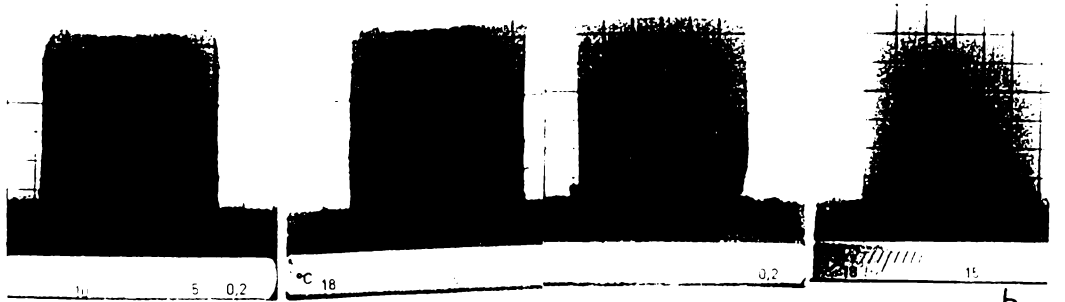
9



d.



c.



b.



a.

10

11

12

13

Din examinarea imaginilor se observă un început de contracție a maselor ceramice în jurul temperaturii de 1200°C, o valoare aproximativă de 6%, urmată de o contracție puternică de circa 23%, la temperatura de 1350°C.

La transpunerea în practică a diagramei de ardere, la o temperatură finală de 1350°C, s-a constatat că probele s-au deformat și ca urmare, s-au făcut testări pentru reducerea temperaturii. S-a stabilit pentru sinterizarea ceramicilor prezentate anterior o diagramă de ardere cu o durată de 12 ore, cu temperatura finală de 1320°C și un palier la temperatura finală de 3 ore.

5.2.2. Proprietățile structurale ale ceramicilor

Metode de analiză

1. Microscopie polarizantă prin transmisie; microscopul utilizat este de tip Jenapol; preparatul constă dintr-o plăcuță de ceramică, cu grosimea de cca 10 μm , fixată cu Balsam de Canada între o lamă și o lamelă de sticlă.

2. Microscopie electronică cu baleiaj; aparatul utilizat este un microscop electronic de tip BS 340/1990 de fabricație TESLA - Brâno; preparatul studiat este un fragment de electrod a cărui suprafață a fost metalizată cu aur sau cupru.

3. Difractometrie de raze X, metoda pulberii. S-a utilizat un difractometru de raze X de tip DRON 3, cu anticatod de cupru, folosind radiația $K\alpha$ cu $\lambda = 1,54051\text{Å}$.

Interpretarea spectrelor de difracție a razelor x

Analizele difractometrice s-au executat pe BaTiO_3 utilizat la prepararea maselor ceramice (tabelul 5.2), și pe tipurile de ceramici prezentate în tabelul 5.1.

Interpretarea spectrelor de difracție a condus la identificarea fazelor cristalizate din probele analizate, prin comparare cu spectrele standard. Concentrația minimă detectabilă depinde de gradul de cristalinitate al substanței, dar în general, este mai mare de 1 % din amestec.

Compusul de bază pentru obținerea maselor ceramice

Numărul probei	Formula chimică a substanței preparate	Sistem de cristalizare	Compoziția fazală determinată difractometric	Denumirea compusului	Indicativ
1	BaTiO ₃	tetragonal	BaTiO ₃ BaCO ₃	tetragonal witherit	BT W
30	BaTiO ₃	tetragonal	BaTiO ₃	tetragonal	BT

Substanțe utilizate la confecționarea electrozilor

Spectrele de difracție a razelor X obținute pe cele două sorturi de BaTiO₃ utilizate la prepararea maselor ceramice pentru condensatori atestă prezența unui singure faze în cazul probei 30: BaTiO₃ forma tetragonală, alături de care în proba 1 apare o cantitate mică de BaCO₃ (witherit) din materia primă excedentară nedescompusă (planșa 5.1 a și b).

Compoziția fazală a ceramicilor preparate

S-au studiat difractometric 16 tipuri de ceramică pentru investigarea proprietăților dielectrice. Spectrele de difracție a razelor X s-au realizat pe pulberea ceramică rezultată după trecerea integrală pe sita nr. 0063. Compoziția fazală este formată din compusul principal introdus în mase - BaTiO₃ forma tetragonală iar în unele probe și cantități mici de formă hexagonală. alături de care se formează noi faze în principal prin reacția titanatului de bariu. Substanțele introduse în mase: TiO₂, BaSnO₃, BaZrO₃ Sb₂O₃ reacționează cu BaTiO₃ dând naștere la noi faze: Ba₂Ti₉O₂₀ și/sau Ba₂Ti₅O₁₂, Ba₂ZrO₄, Ba₂Zr_{0.75}SbO₆, BaSb₂O₅, Sb₃Ti₂O₁₀, Ba(Ti,Sn)O₃, Ba(Ti,Zr)O₃. Compușii de ZnO, CuO, NiO introduși în probele 25, 26, 27 nu au fost identificați difractometric ca faze de sine stătătoare și nici ca produși de reacție, situație explicabilă prin conținutul scăzut.

Din punct de vedere cantitativ, în ceramica cu oxid de stibiu se remarcă scăderea cantității de BaTiO₃ pe măsura creșterii conținutului în

Sb_2O_3 . Reacția dintre cei doi compuși conduce la formarea titanatului de stibiu și a stibiului de bariu.



Planșa 5.1. Spectrele de difracție ale BaTiO_3 și ceramicilor nr. 1, 2, 3, 4, 8.

Structuri, texturi și compoziție fazală prin microscopie polarizantă și microscopie electronică cu baleiaj

Titanatul de bariu utilizat la obținerea ceramicii

Cele două probe de titanat de bariu sunt asemănătoare din punct de vedere microscopic și se prezintă sub formă de pulbere albă. Compușii identificați microscopic sunt: BaTiO_3 , BaCO_3 și TiO_2 .

BaTiO_3 , compusul majoritar (cca. 99 %), realizează cristale izometrice și foarte rar scurt prismatice, având dimensiuni extrem de mici ($0,5\text{-}2\ \mu\text{m}$, rar ating $4\text{-}5\ \mu\text{m}$). O parte din cristale se grupează în agregate cu forme neregulate și dimensiuni variabile, având consistență slabă. Relieful cristalelor este foarte ridicat motiv pentru care agregatele sunt aproape opace, iar la nicoli în cruce prezintă alb de ordin superior, extincția neobservându-se din cauza orientării haotice a granulelor (fig. 5.6).

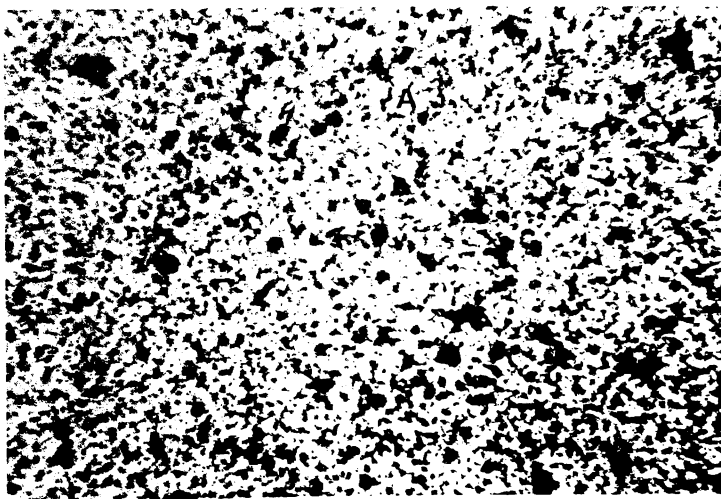


Fig. 5.6. BaTiO_3 pulbere (proba 30). Cristale izometrice, mărunte și agregate (A) de titanat de bariu. Secțiune presărată, 1N; 325X.

BaCO_3 este prezent în ambele probe, dar în cantități diferite. În proba 30 apare sporadic ($<0,5\%$), iar în proba 1 se găsește în proporție de cca 1% . Cristalele de witherit au dimensiuni mai mari decât BaTiO_3 , prezintă pleocroism de relief și culori de interferență ridicate.

TiO_2 (rutil) a fost identificat numai în proba 30 și reprezintă cca 1% . Cristalele au habit prismatic și dimensiuni cuprinse între $0,005 \times 0,01$ mm și $0,008 \times 0,04$ mm. Marginal cristalele sunt corodate, prezentând zone de reacție.

Structura, textura și compoziția minerală a ceramicilor

Sistemul $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2 \pm$ alți compuși

$\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (proba 3). Ceramica rezultată din sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ se caracterizează, din punct de vedere structural, printr-un tip aparte de microstructură față de restul ceramicilor cercetate. Structura este microcristalină, inechigranulară, iar textura microporoasă, porii fiind constituiți din microgeode. În procesul de sinterizare TiO_2 reacționează cu BaTiO_3 , rezultând $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, un compus cu energie cristalină ridicată care determină formarea unor cristale cu habit prismatic, de dimensiuni mari ($0,003 \times 0,007 - 0,015 \times 0,06$ mm) în comparație cu microgranulele de BaTiO_3 introduse în rețetă. Compusul de neoformație este orientat diferit în masa ceramică, adesea sub formă de cristale intersectate, amintind de structura intergranulară a bazaltelor (fig.5.7). Imaginile SEM evidențiază textura microporoasă, cu microgeodele formate în imediata vecinătate a cristalelor prismatice, mari de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (fig.5.8). Din punct de vedere genetic se remarcă două tipuri de faze: un tip care nu a suferit modificări structurale sau morfologice și un altul de neoformație, rezultat al sinterizării. Din punct de vedere morfologic, se disting trei tipuri de cristale: cristale mici, izometrice de BaTiO_3 a căror formă și mărime nu pare să se fi schimbat în timpul sinterizării și cristalele de neoformație din care unele sunt mari, prismatice de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, iar altele, care căpтуșesc geodele sunt tabulare, probabil tot BaTiO_3 (fig.5.9).

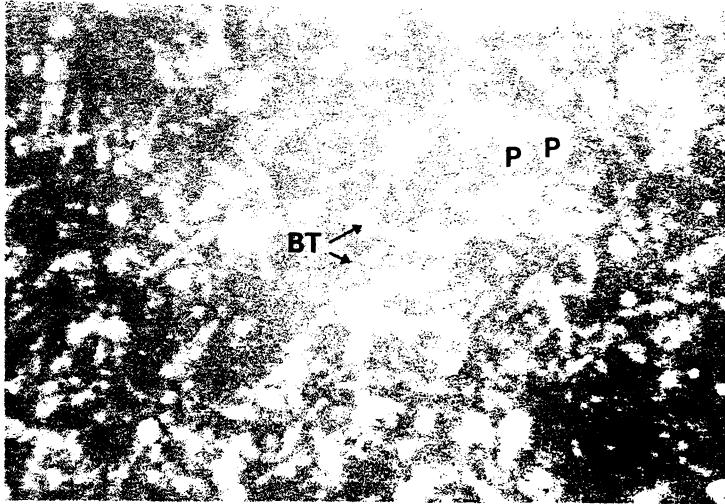


Fig.5.7. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (proba 3). Cristale prismatice intersectate de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) într-o masă microcristalină, aproape opacă de BaTiO_3 ; pori (P). 1 N; 325 X.



Fig.5.8. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (proba 3). SEM. Textură microporoasă în geode (G).

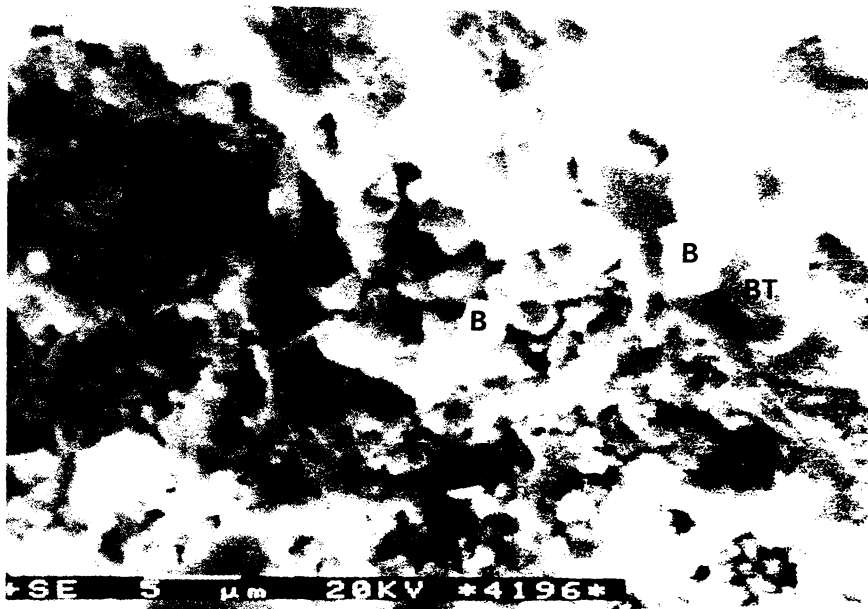


Fig.5.9. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ (proba 3). SEM. Geode și agregate cu BaTiO_3 (B) și $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT).

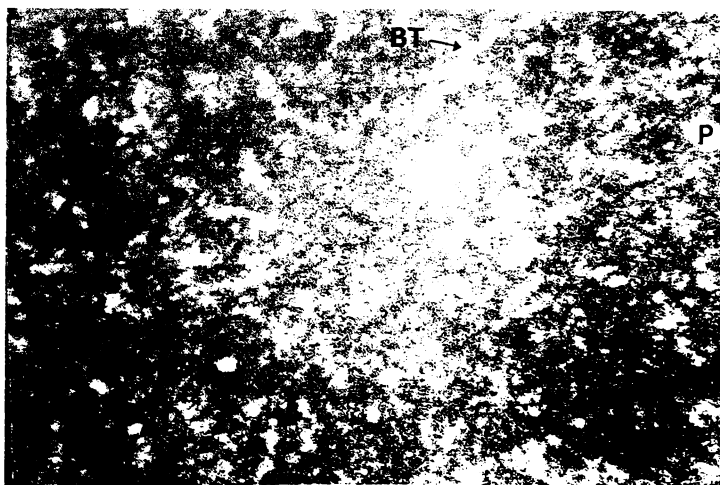


Fig.5.10. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 3). Cristale prismatice cu orientări diferite de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) într-o masă microcristalină, aproape opacă de BaTiO_3 ; pori (P). 1 N; 325 X.

Compoziția minerală. La constituția ceramicii participă: BaTiO_3 și $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, faze identificate difractometric (planșa 5.1c). Faza predominantă este BaTiO_3 care se prezintă sub formă de cristale extrem de mărunte, adesea scheletice la care se pot intui contururi pătraticе, iar proprietățile optice corespund celor menționate la materia primă. $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ realizează cristale mari cu habit prismatic, relief foarte ridicat, alungire pozitivă, extincție înclinată (indicând sistemul monoclin sau triclin) și birefringență scăzută ($\Delta \sim 0,012$). Cantitatea de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, determinată microscopic, este de cca 20%. Proprietățile optice ale cristalelor din geode nu pot fi determinate din cauza dimensiunilor ce nu depășesc 2-3 μm . În mare, ele se comportă asemănător masei microgranulare de BaTiO_3 .

BaTiO_3 - TiO_2 - Sb_2O_3 (proba 4). La microscopul polarizant, structura și textura ceramicii rezultată din sistemul menționat este foarte asemănătoare cu ceramica descrisă anterior: microcristalină, inechigranulară de tip intergranular și textura microporoasă, în geode (fig.5.10); porii însă au dimensiuni ceva mai mari. Imaginea SEM înfățișează o masă mult mai bine sinterizată, cristalele mărunte de BaTiO_3 și cristalele mari prismatice de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (care se văd la microscopul polarizant) aici nu se pot distinge, în schimb, din masa uniformizată printr-o topire parțială se individualizează cristale lamelare sau tabulare cu contur izometric pe care le atribuim $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (fig.5.11 și fig.5.12).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și o cantitate mică de stibit de bariu (Planșa 5.1d). Microscopic, cu un singur nicol, se remarcă o masă microcristalină omogenă, mai transparentă decât proba anterioară datorită creșterii cristalelor (supracreștere) în procesul de sinterizare; la nicoli în cruce se evidențiază $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sub formă de cristale transparente, cu habit prismatic, având dimensiuni cuprinse între 0,003x0,007 mm și 0,01x0,03 mm; alungirea cristalelor este pozitivă, extincția înclinată și birefringență relativ scăzută ($\Delta \sim 0,015$). Cantitatea de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, determinată microscopic, este de cca 10 %.

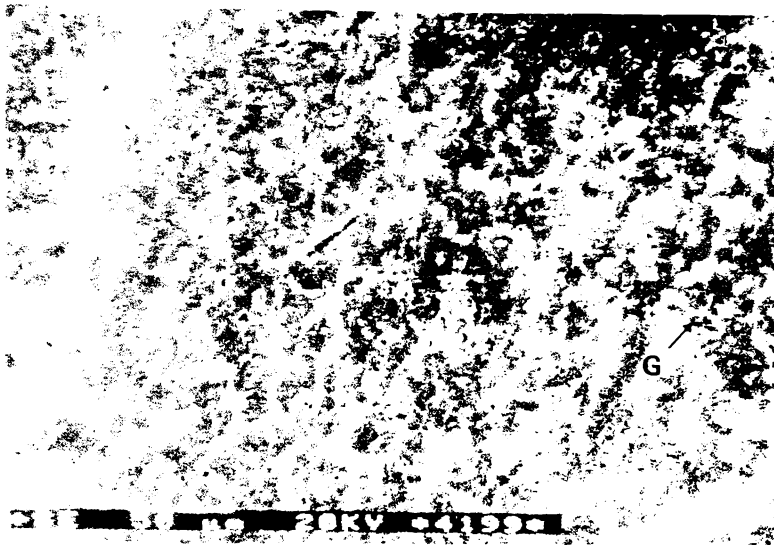


Fig. 5.11. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 3). SEM. Textură microscopică, în geode, cu pori de dimensiuni variabile.



Fig. 5.12. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 3). SEM. Masă bine sinterizată de BaTiO_3 cu geode în care apar cristale tabulare de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (S).

Restul masei este omogenă, microcristalină, formată din cristale cu orientări diferite, motiv pentru care nu se pot stabili proprietățile optice de anizotropie și nici nu se pot separa fazele mineralogice.

BaTiO₃-TiO₂-BaZrO₃ (proba 2). Structura și textura ceramicii rezultată din sistemul menționat nu se diferențiază prea mult de cea a ceramicii formate din sistemul BaTiO₃-TiO₂, datorită formării cristalelor prismatice de Ba₂Ti₅O₁₂; unele deosebiri se remarcă totuși, acestea constau în cristale de Ba₂Ti₅O₁₂ de dimensiuni mai mici (0,005x0,009 mm - 0,01x0,03 mm), asemănător probei 4. Structura este microcristalină, inechigranulară de tip intergranular și textura microporoasă, în geode (fig.5.13 și fig.5.14); rar, apar pori sferici de dimensiuni mari (0,01-0,05 mm) căptușiți de cristale tabulare, având contur pseudohexagonal sau pseudorombic și de asemenea microgeode observabile la SEM, conținând aceleași cristale cu habit tabular. Imaginea SEM înfățișează o masă destul de bine sinterizată, sunt vizibile zonele de omogenitate determinate de formarea Ba₂Ti₅O₁₂, cristalele mărunte de BaTiO₃ iar în geode se observă cristale tabulare de 3-5 μm (fig.5.15 și fig.5.16).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO₃, Ba₂Ti₅O₁₂ și o cantitate mică de BaZrO₄ (planșa 5.1e). Microscopic, cu un singur nicol, în masa microcristalină cu transparență scăzută (aproape opace), din cauza dimensiunii reduse a fazelor cristaline, se remarcă cristalele prismatice de Ba₂Ti₅O₁₂. La nicoli în cruce Ba₂Ti₅O₁₂ prezintă culori de interferență de ordinul I, alungirea cristalelor pozitivă, extincția înclinată iar birefringența este apreciată la ($\Delta \sim 0,015$). Cantitatea de Ba₂Ti₅O₁₂, determinată microscopic, este de cca 15%. În masa microcristalină se remarcă din loc în loc unele cristale (3-6 μm) cu birefringență scăzută.

BaTiO₃-TiO₂-BaSnO₃ (proba 1). Structura este microcristalină, neomogenă compozițional; în masa ceramică apar agregate granulare de forme neregulate și dimensiuni cuprinse între 0,03x0,06 mm și 0,10x0,12 mm, având proprietățile Ba₂Ti₅O₁₂;

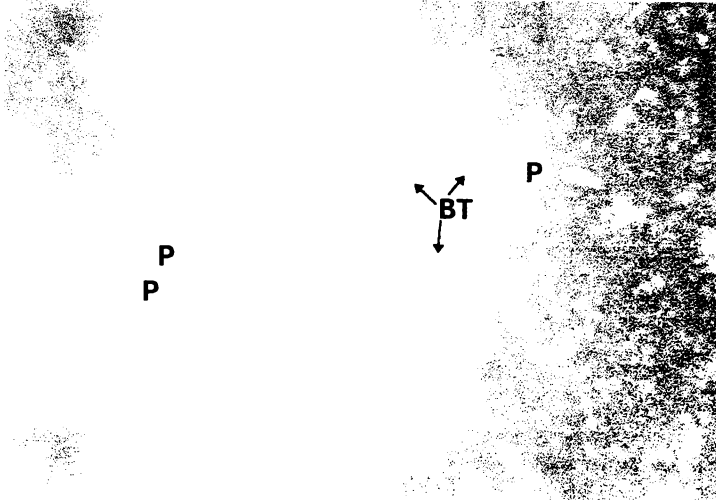


Fig.5.13. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaZrO}_3$ (proba 2). Cristale prismatice cu orientări diferite de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) într-o masă microcristalină, aproape opacă de BaTiO_3 ; pori (P). 1 N; 325 X.

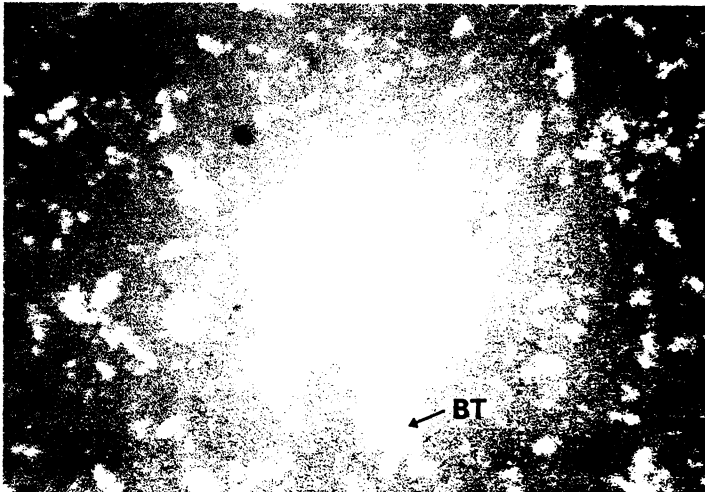


Fig.5.14. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaZrO}_3$ (proba 2). Cristale prismatice cu orientări diferite de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) reliefate de culori de interferență de ordinul I și II (galben-roșu-albastru) într-o masă microcristalină, aproape opacă de BaTiO_3 . N +; 325 X.

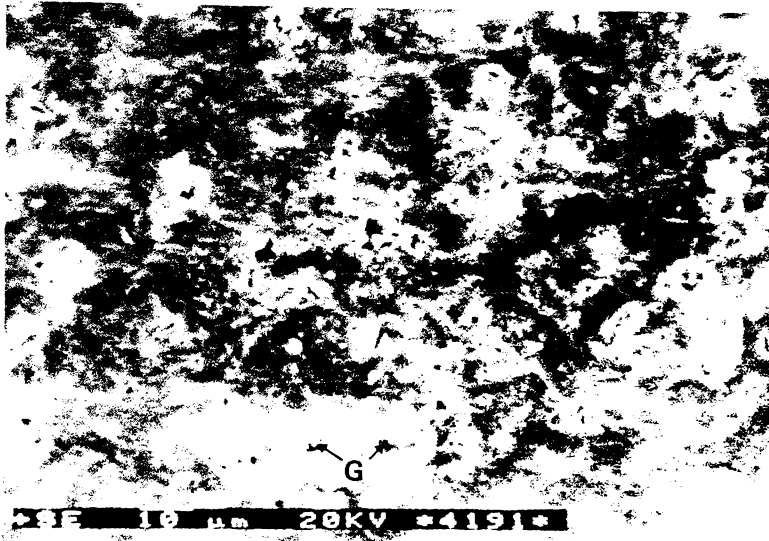


Fig.5.15. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaZrO}_3$ (proba 2). SEM. Structură inechigranulară și textură poroasă în geode (G).

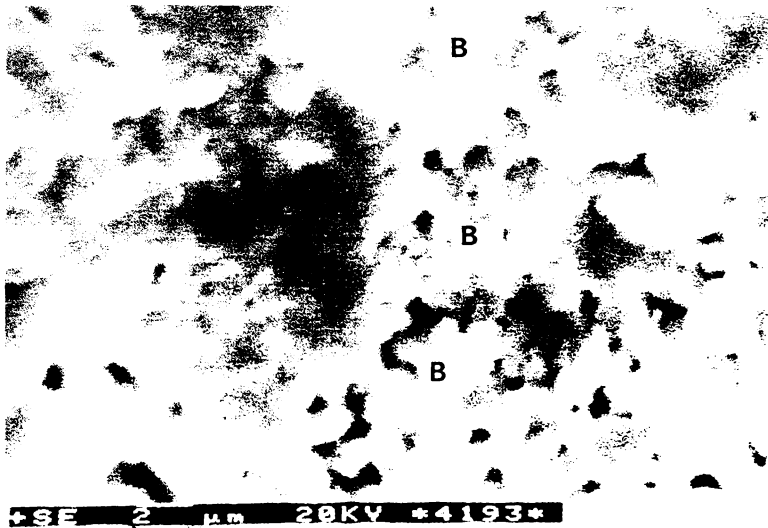


Fig.5.16. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaZrO}_3$ (proba 2). SEM. Agregate microcristaline și recristalizări de BaTiO_3 (B) și cristal prismatic de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT).

În masa ceramicii se pot distinge cristale incipiente ale aceluiași compus. Textura este microporoasă, în geode (fig.5.17). Imaginea SEM înfățișează un fabric microcristalin cu microgeode în care cristale izometrice se dispun dantelat (fig.5.18 și fig.5.19).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO_3 și $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (planșa 5.1f). Microscopic, cu un singur nicol, se remarcă o masă microcristalină omogenă, cu transparență scăzută; la nicoli în cruce se evidențiază $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sub formă de cristale incipiente a căror habit prismatic, în majoritatea cazurilor este abia vizibil; dimensiunile cristalelor de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sunt cuprinse între 0,003x0,007 mm și 0,01x0,03 mm; alungirea cristalelor este pozitivă, extincția înclinată și birefrinvență relativ scăzută ($\Delta \sim 0,015$). Cantitatea de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, determinată microscopic, este de cca 3%. Restul masei este omogenă, microcristalină, formată din cristale cu orientări diferite, motiv pentru care nu se pot stabili proprietățile optice de anizotropie și nici nu se pot separa fazele mineralogice.

$\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaSnO}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 8). Microscopic se remarcă structura microcristalină, relativ omogenă; în masa microcristalină apar rare agregate granulare de forme neregulate și dimensiuni cuprinse între 0,01x0,02 mm și 0,03x0,05 mm, având proprietățile $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, asemănător probei 1; masa ceramicii este constituită din granule de 1-5 μm , cu transparențe diferite, unele din ele având proprietățile $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Textura este microporoasă, dantelată (fig.5.20). Imaginea SEM înfățișează zone sinterizate mărginite de goluri în care apar agregate afânate, cu aspect dantelat, de cristale izometrice (BaTiO_3) și tabulare ($\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$) (fig.5.21 și fig.5.22).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și stibit de bariu (planșa 5.1g). Microscopic, cu un singur nicol, se remarcă o masă microcristalină relativ omogenă, mai transparentă decât proba anterioară; la nicoli în cruce se evidențiază $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sub formă de agregate granulare sau cristale individuale cu habit

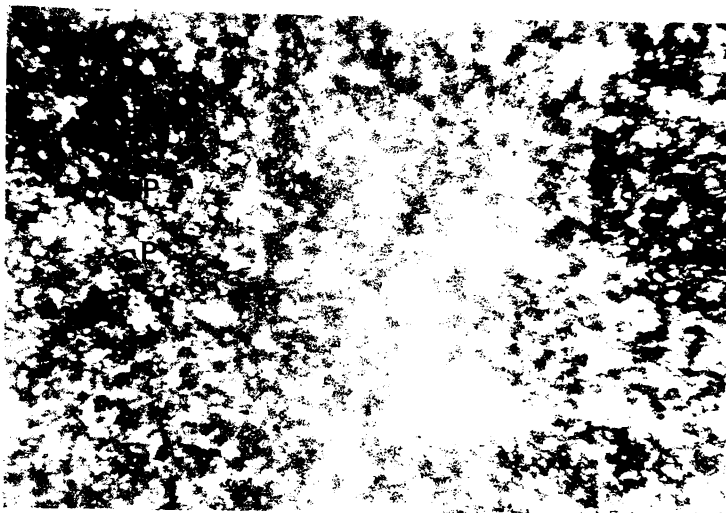


Fig.5.17. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3$ (proba 1). Masă microcristalină de BaTiO_3 (negru și cenușiu) și pori (P). 1 N; 325 X.

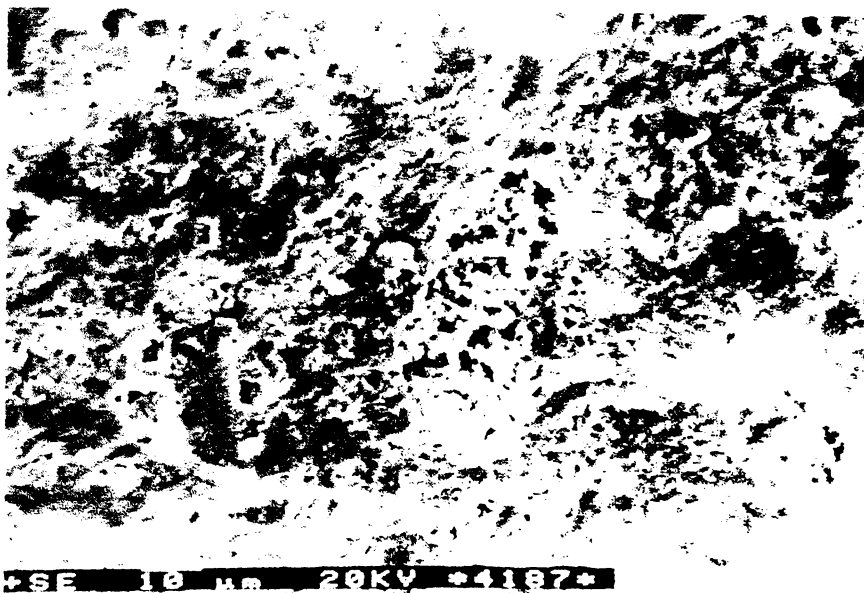


Fig.5.18. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3$ (proba 1). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, cu microgeode în care cristalele izometrice se dispun dantelat.



Fig.5.19. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3$ (proba 1). SEM. Agregate microcristaline de BaTiO_3 (B), cristale prismatice de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) iar în goadă recristalizarea $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$.

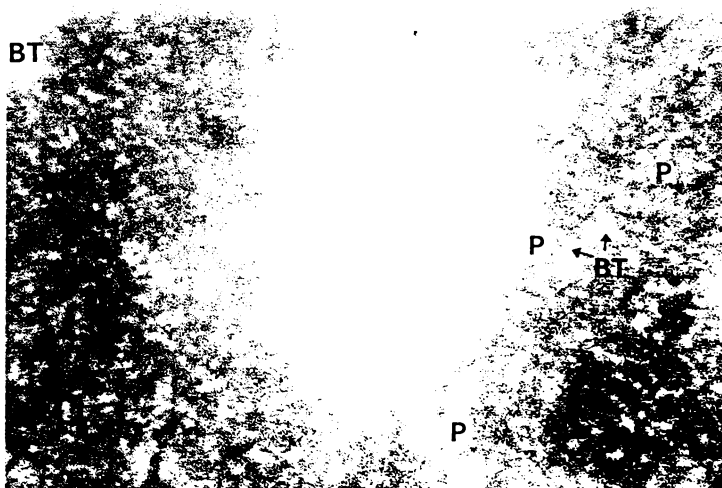


Fig.5.20. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 8). Masă microcristalină de BaTiO_3 , agregat de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT) și pori (alb). 1 N; 325 X.



Fig.5.21. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 8). Structură microcristalină și textură microporoasă.

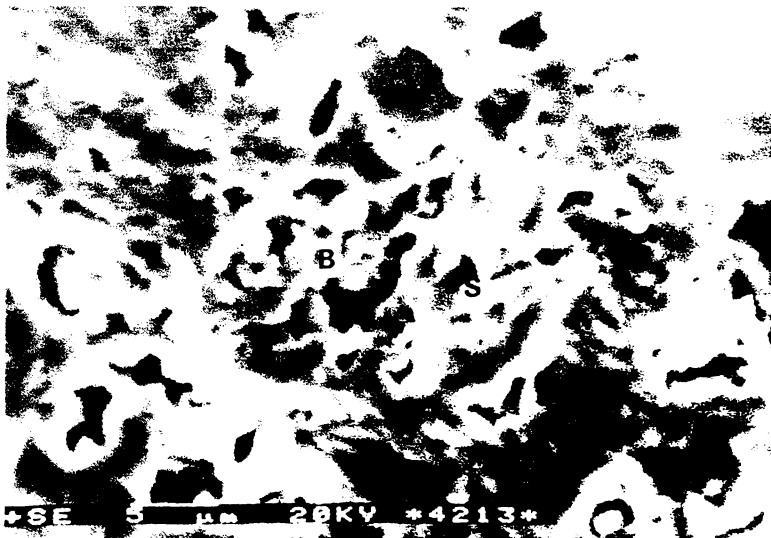


Fig.5.22. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2\text{-BaSnO}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 8). În geodă se observă un agregat afânat de BaTiO_3 înconjurat de cristale lamelare de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (S) și $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (BT).

scurt prismatic, având dimensiuni cuprinse între 0,005x0,008 mm și 0,01x0,02 mm; alungirea cristalelor este pozitivă, extincția înclinată și birefringență relativ scăzută ($\Delta \sim 0,015$). Cantitatea de $Ba_2Ti_5O_{12}$, determinată microscopic, este de cca 4%. Restul masei este formată din microcristale izometrice de $BaTiO_3$ și cristale tabulare de $Sb_3Ti_2O_{10}$; alte faze minerale nu se pot identifica microscopic.

Sistemul $BaTiO_3 - Sb_2O_3 \pm$ alți compuși

Studiul influenței Sb_2O_3 , respectiv a compușilor rezultați după sinterizare asupra proprietăților dielectrice ale ceramicilor bazate de $BaTiO_3$ s-a realizat pe probe în care cantitatea acestui oxid s-a mărit treptat de la 5 la 30% (probele 5, 9-13). S-au realizat apoi amestecuri în care alături de $BaTiO_3 - Sb_2O_3$ s-au adăugat câte unul din următorii compuși: $BaZrO_3$ (proba 6), $BaSnO_3$ (proba 7), TiO_2 (proba 4), sau mai mulți compuși: $BaZrO_3$, $BaSnO_3$, TiO_2 . Ceramicile realizate, sunt prezentate în tabelul 5.1.

$BaTiO_3-Sb_2O_3$ (proba 5, 9, 10, 11, 12, 13). Microscopic, toate masele formate din $BaTiO_3$ și Sb_2O_3 sunt constituite dintr-o masa microcristalină, omogenă, aproape opacă. Porozitatea crește pe măsura creșterii conținutului de Sb_2O_3 ; la valori mai mari de 20 % Sb_2O_3 încep să se remarce cristale transparente $< 3 \mu m$ diametrul, cu birefringență ridicată (fig.5.23, fig.5.24, fig.5.25, fig.5.26 și fig.5.27). Imaginile SEM înfățișează un agregat microcristalin (0,5-4 μm și numai rar până la 7 μm), constituit din cristale izometrice de $BaTiO_3$, cristale tabular-prismatice de $Sb_3Ti_2O_{10}$ și cristale lamelare cu contur triunghiular sau pseudohexagonal care ar corespunde stibitului de bariu. Masa prezintă o porozitate ridicată cu aspect dantelat (fig.5.28, fig.5.29, fig.5.30, fig.5.31, fig.5.32, fig.5.33, fig.5.34, fig.5.35, fig.5.36, fig.5.37, fig.5.38 și fig.5.39).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: $BaTiO_3$, $Sb_3Ti_2O_{10}$ și stibit de bariu (planșa 5.2a-f). Microscopic, cu un nicol, se remarcă o masă microcristalină, omogenă, aproape opacă; cristalele mai bine dezvoltate înfățișează relief și birefringență foarte ridicate.

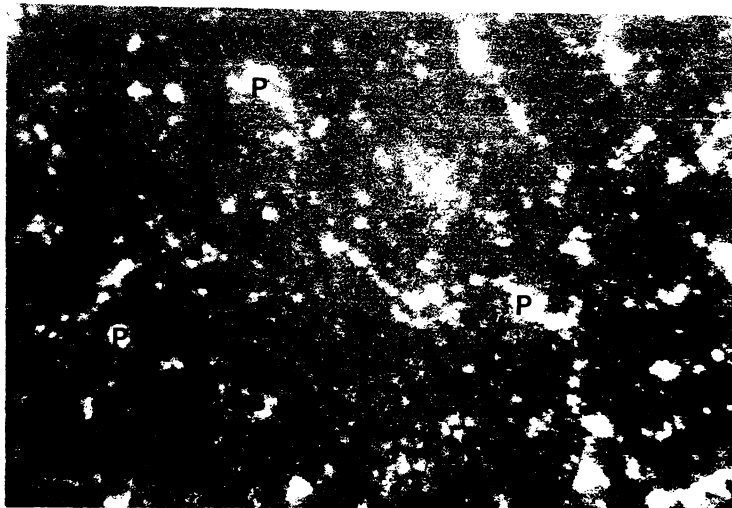


Fig.5.23. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 5). Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă; pori de forme neregulate (P). 1 N; 325 X.

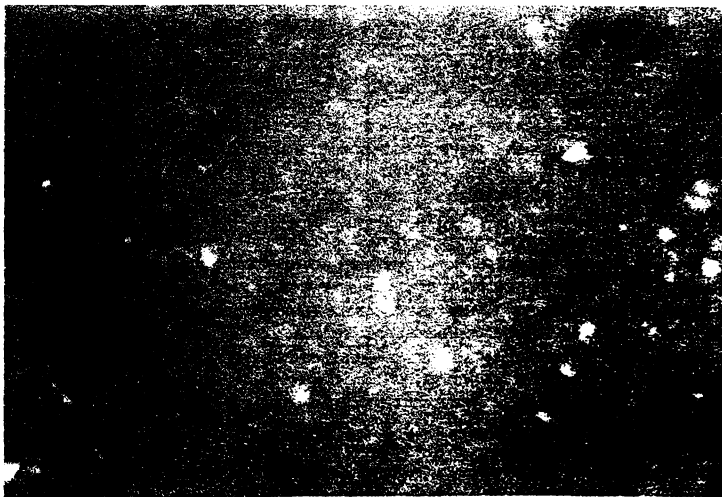


Fig.5.24. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 9). Structură microcristalină și textură poroasă; pori (alb). 1 N; 325 X.

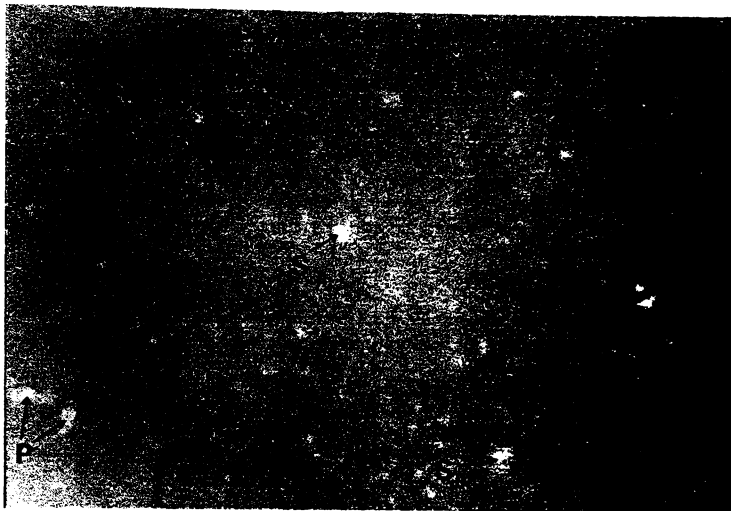


Fig.5.25. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 11). Structură microcristalină și textură poroasă; pori de forme neregulate (P) cristale și agregate de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (S). 1 N; 325 X.

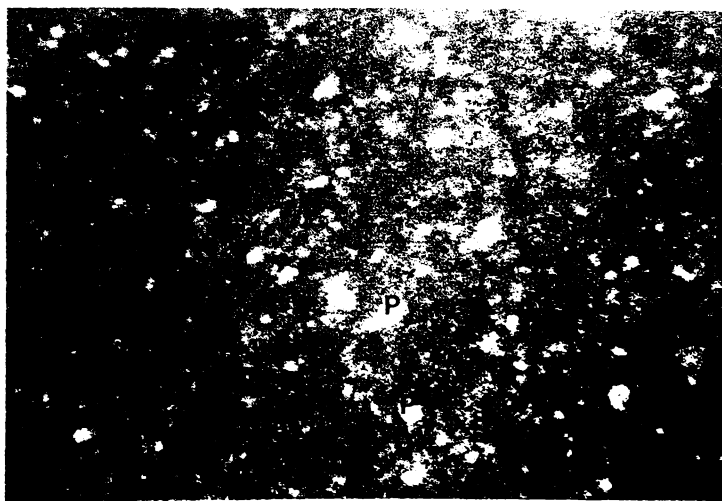


Fig.5.26. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 12). Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă; transparența microcristalelor este evidentă în comparație cu microfotografiile anterioare din cauza porozității mai ridicate. Zonele albe corespund porilor mari. 1 N; 325 X.

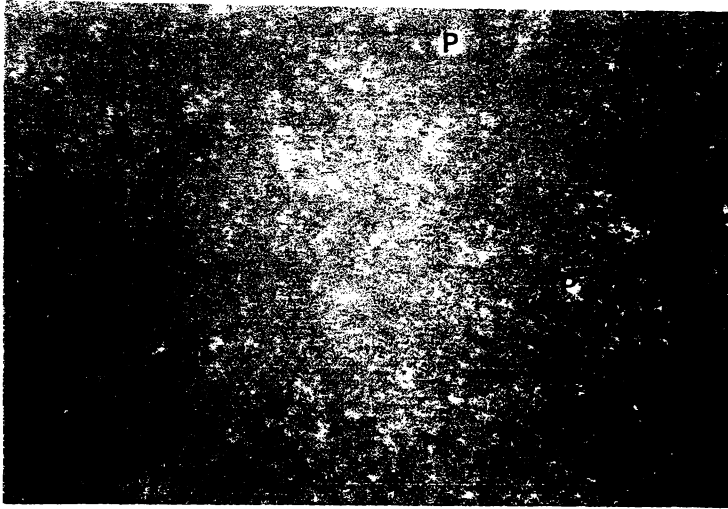


Fig.5.27. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 13). Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă; se remarcă transparența microcristalelor. Zonele albe corespund porilor mari. 1 N; 325 X.



Fig.5.28. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 5). SEM. Structură microcristalină și textură orientată, poroasă.

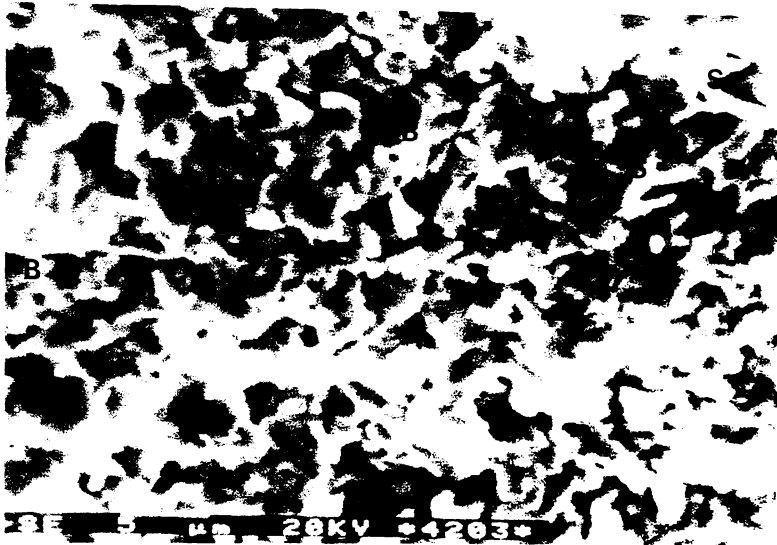


Fig.5.29. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 5). SEM. Textură poroasă. Cristale izometrice de BaTiO_3 (B) și cristale tabular-prismatice de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (S) și lamelare de stibit de bariu (Sb).

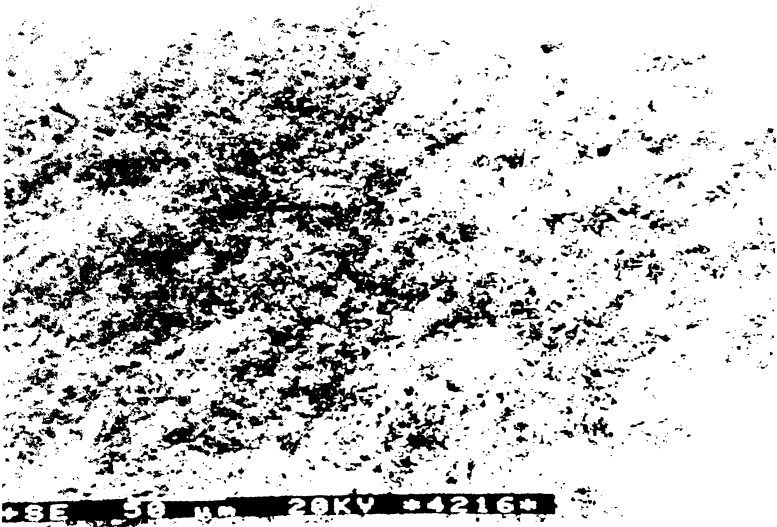


Fig.5.30. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 9). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

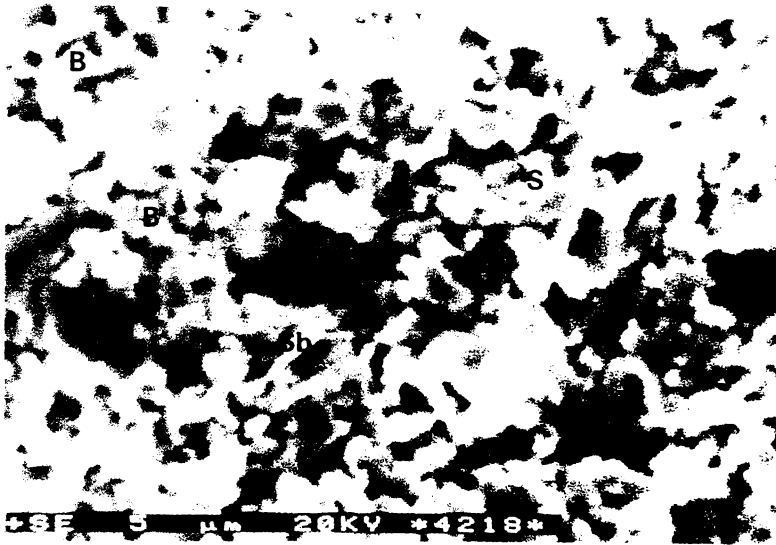


Fig.5.31. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 9). SEM. Textură poroasă, dantelată. Cristale izometrice de BaTiO_3 (B) și cristale tabular-prismatice de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (S) și lamelare de stibit de bariu (Sb).

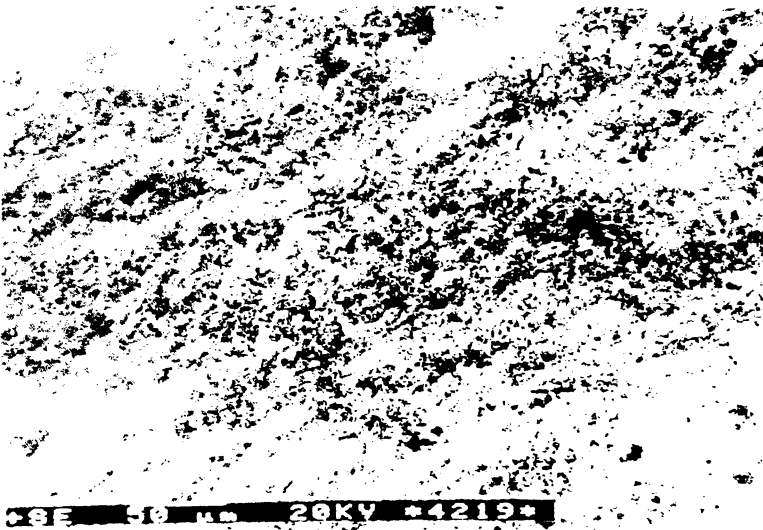


Fig.5.32. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 10). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

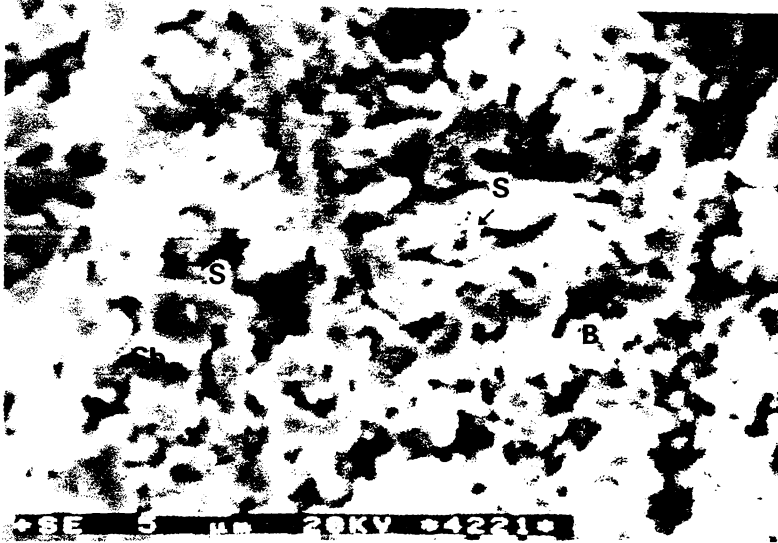


Fig.5.33. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 10). SEM. Textură poroasă, dantelată. Cristale izometrice de BaTiO_3 și cristale tabulare-prismatice de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și de stibit de bariu.

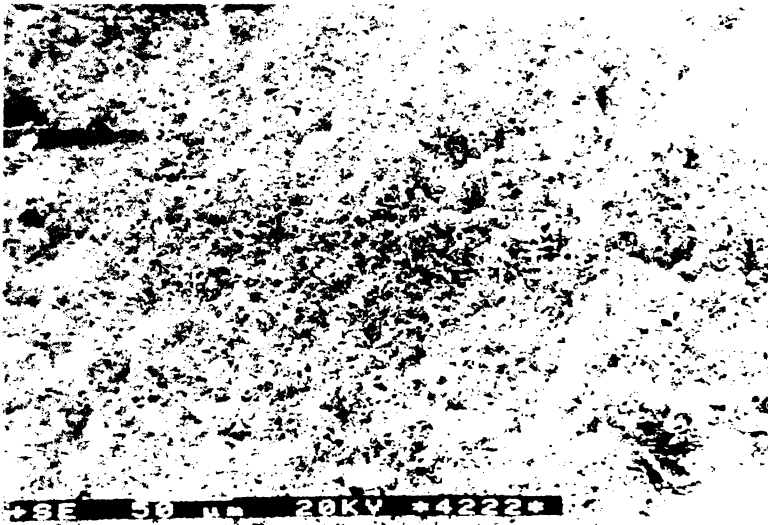


Fig.5.34. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 11). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

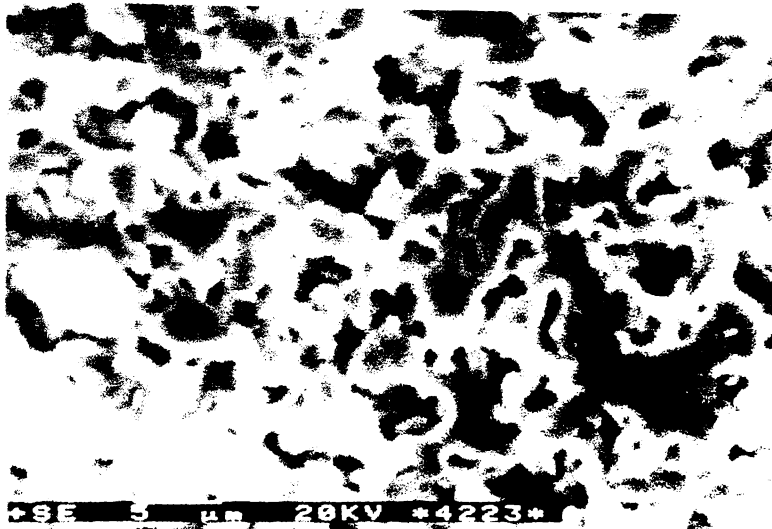


Fig.5.35. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 11). SEM. Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă, dantelată.

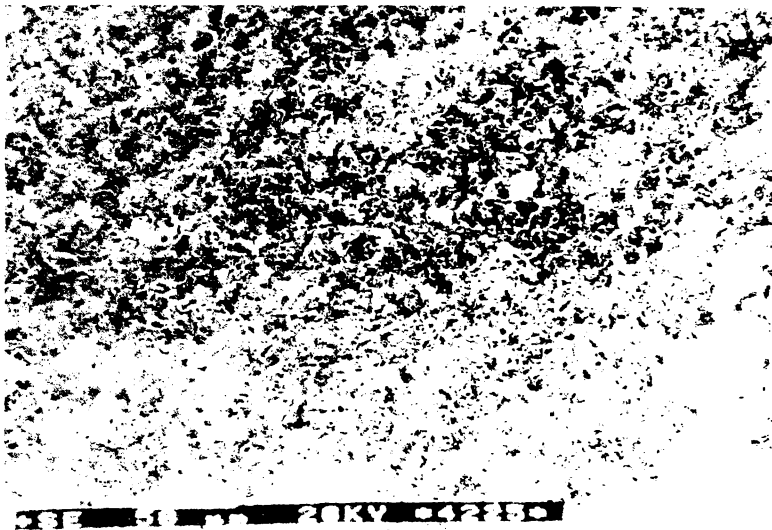


Fig.5.36. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 12). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

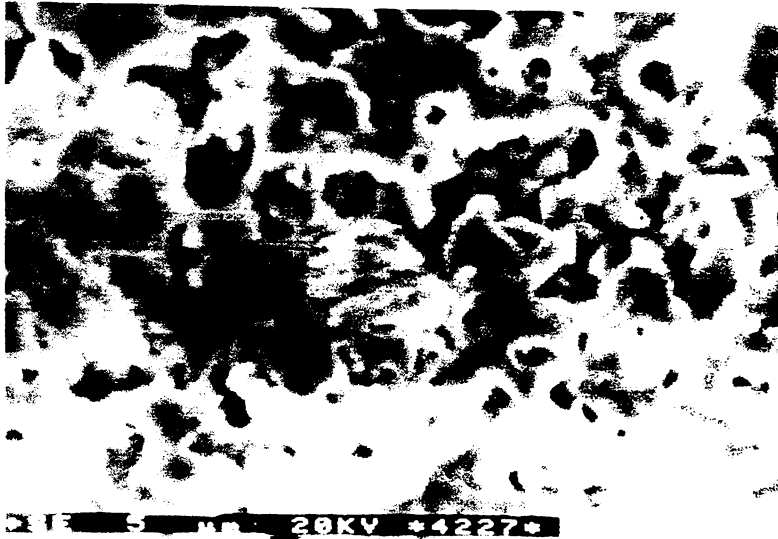


Fig.5.37. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 12). SEM. Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă, dantelată. Se remarcă un agregat lamelar de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ în centrul imaginii.

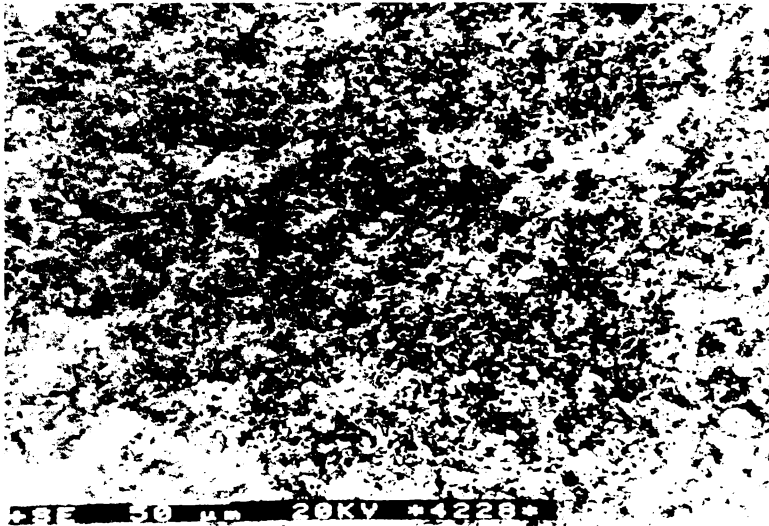


Fig.5.38. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 13). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

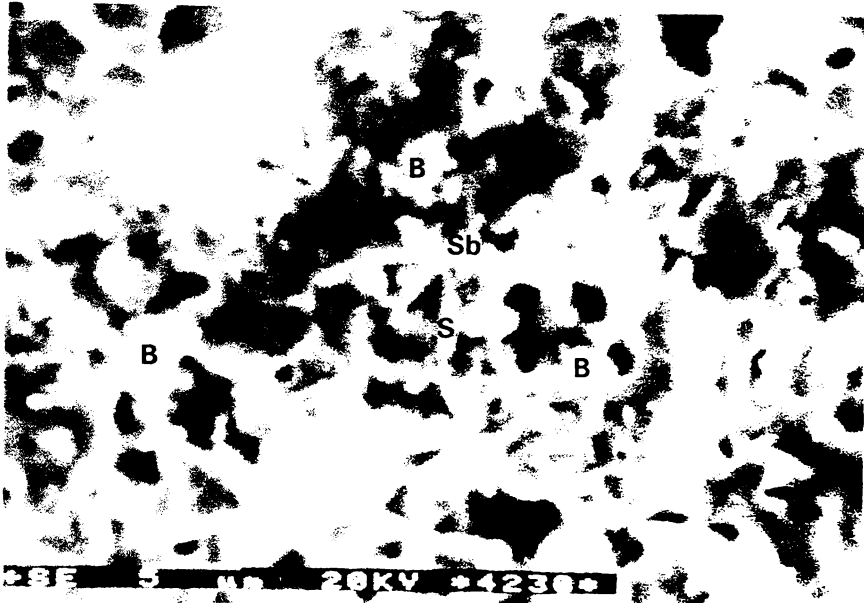


Fig.5.39. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (proba 13). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, dantelată.

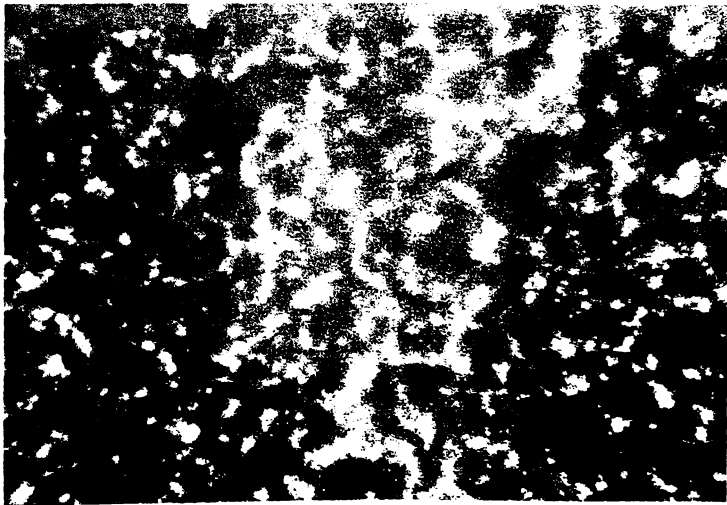


Fig.5.40. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 6).; pori - forme neregulate. 1 N; 325 X.

Din cauza dimensiunilor micronice și submicronice și a amestecului de faze, microscopic nu se pot stabili proprietățile optice și în consecință nu se pot identifica speciile de minerale din masa ceramică.

BaTiO₃-Sb₂O₃-BaZrO₃ (proba 6). La microscopul polarizant se evidențiază structura microcristalină, omogenă; constituită dintr-o masă asemănătoare probelor cu Sb₂O₃. Mărimea cristalelor variază între 0,5 și 5 μm. Textura este microporoasă, dantelată (fig.5.40). Imaginea SEM înfățișează agregate afânate, cu aspect dantelat, de cristale izometrice (BaTiO₃) și tabulare (Sb₃Ti₂O₁₀) (fig.5.41 și fig.5.42)

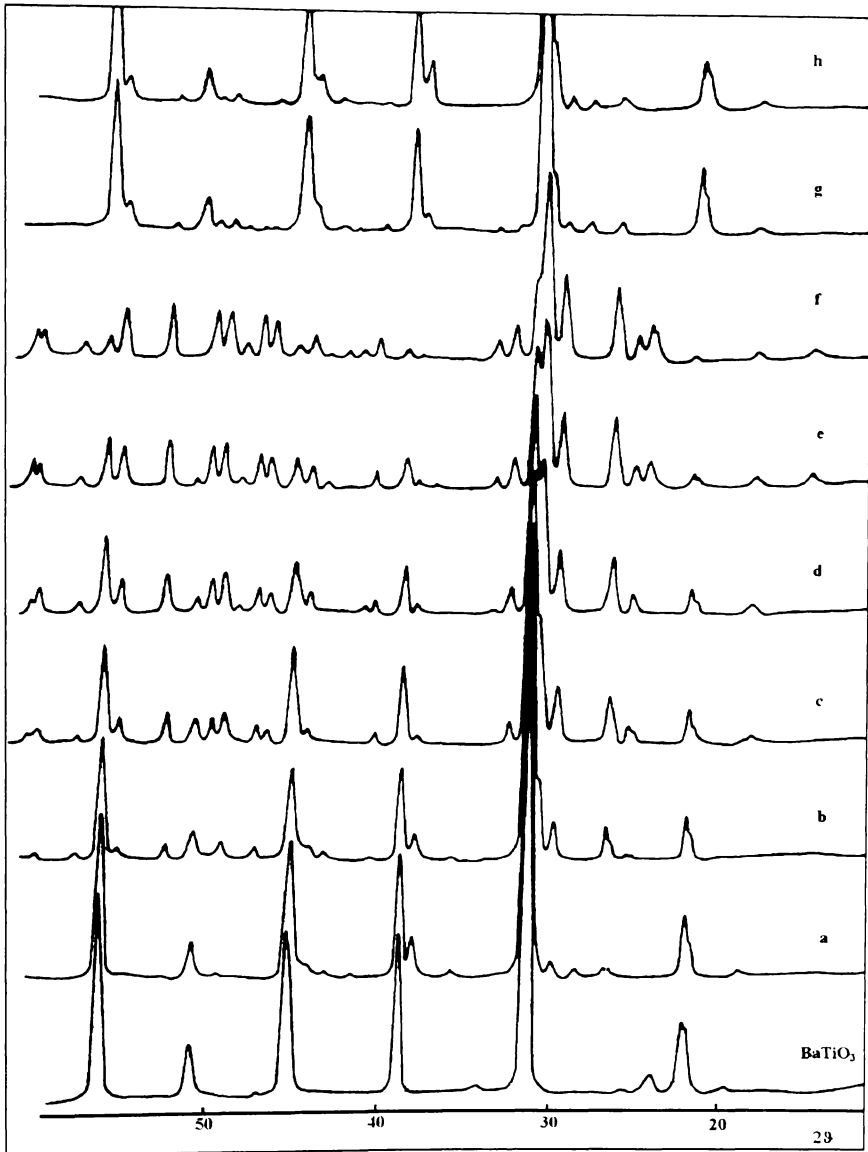
Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO₃, Sb₃Ti₂O₁₀ și stibit de bariu (planșa 5.2g). Masa principală este formată din microcristale izometrice de BaTiO₃, cristale tabulare de Sb₃Ti₂O₁₀ și cristale lamelare de stibit de bariu.

BaTiO₃-Sb₂O₃-BaSnO₃ (proba 7). Microscopic se remarcă structura microcristalină, omogenă și textura poroasă, dantelată (fig.5.43). Masa microcristalină este formată din agregate de cristale izometrice cu dimensiuni cuprinse între 1-5 μm. Imaginea SEM înfățișează agregate de cristale izometrice de BaTiO₃ și tabulare de Sb₃Ti₂O₁₀; nu se observă cristale de BaSnO₃ (fig.5.44 și fig.5.45).

Compoziția minerală. Fazele cristalizate, identificate difractometric, sunt: BaTiO₃, Sb₃Ti₂O₁₀ și stibit de bariu (planșa 5.2h). Microscopic, cu un singur nicol, se remarcă o masă microcristalină omogenă, aproape opacă formată din microcristale izometrice de BaTiO₃ și cristale tabulare de Sb₃Ti₂O₁₀; alte faze minerale nu se pot identifica microscopic.

Sistemul BaTiO₃-ZnO-CuO-NiO

Ceramica încadrată compozițional în sistemul BaTiO₃-ZnO-CuO-NiO se caracterizează prin conținuturi ridicate în BaTiO₃, oxizii cationilor bivalenți Zn, Cu, Ni se găsesc în cantități subordonate, rolul lor fiind acela de facilitare a sinterizării. Compoziția probelor de ceramică studiate este prezentată în tabelul 5.1.



Planșa 5.2. Spectrele de difracție ale BaTiO_3 și ceramicilor nr. 5, 6, 7, 9-13.

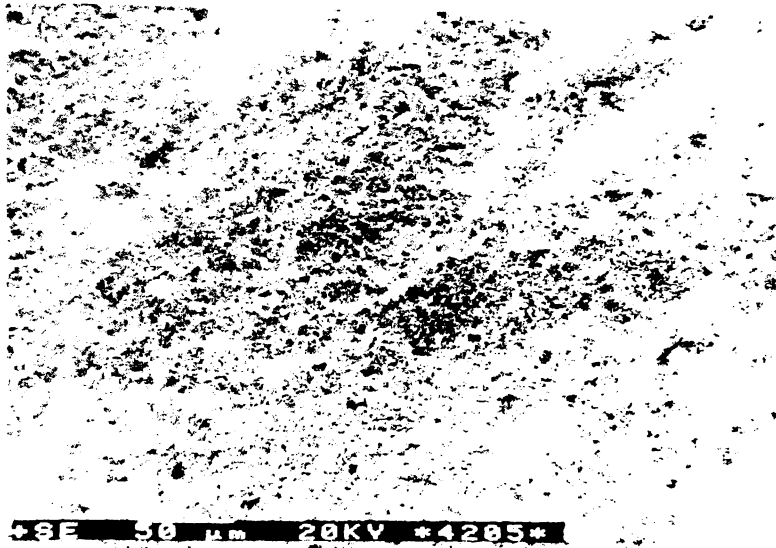


Fig.5.41. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 6). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, orientată.

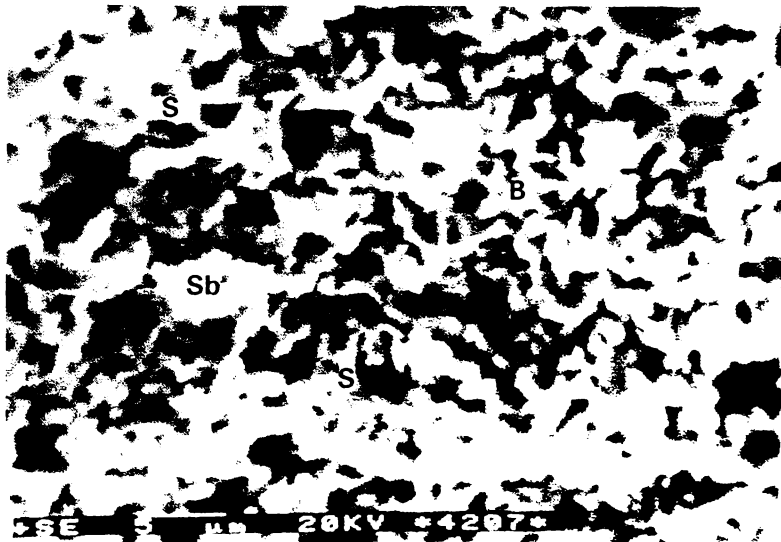


Fig.5.42. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaZrO}_3$ (proba 6). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, dantelată. Într-o masă de cristale izometrice apar cristale și agregate lamelare.

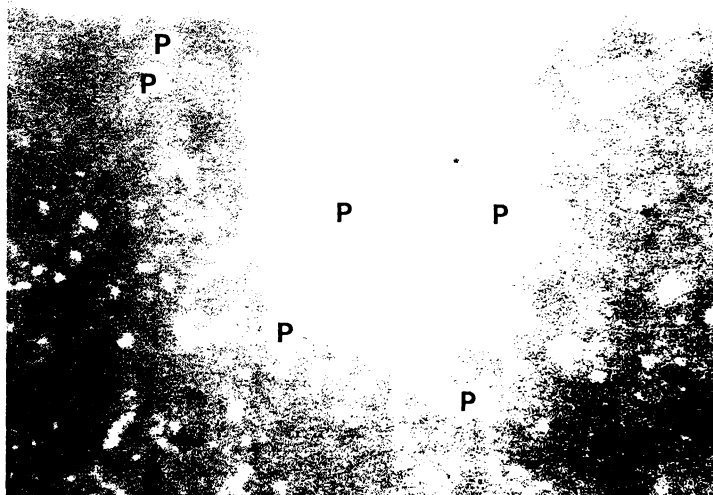


Fig.5.43. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaSnO}_3$ (proba 7). Structură microcristalină și textură poroasă; pori (P). 1 N; 325 X.

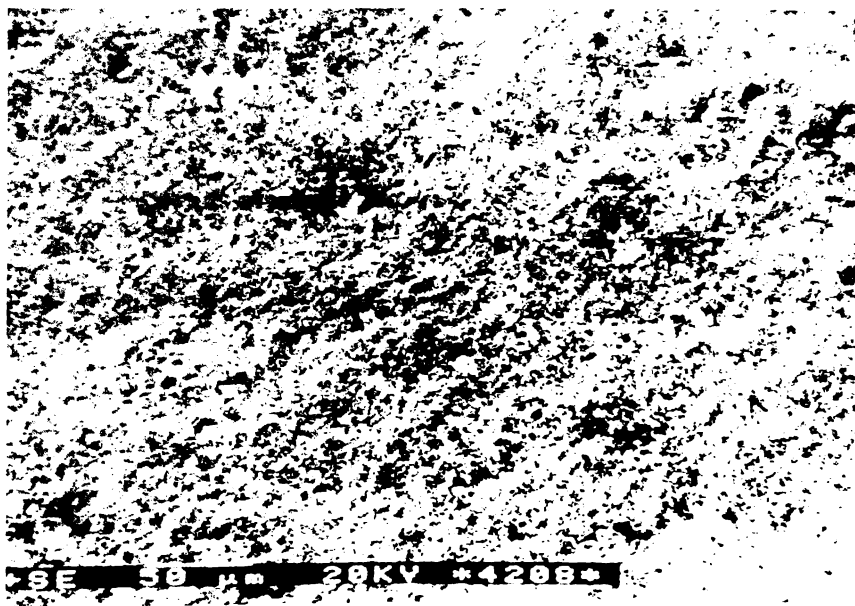


Fig.5.44. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaSnO}_3$ (proba 7). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, dantelată.

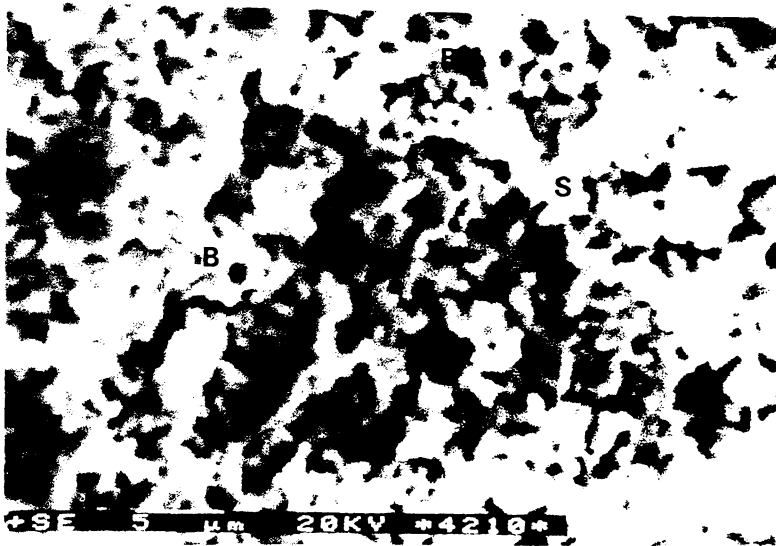


Fig.5.45. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaSnO}_3$ (proba 7). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă, dantelată. Concreșteri paralele de cristale lamelare într-o masă microcristalină de BaTiO_3 .

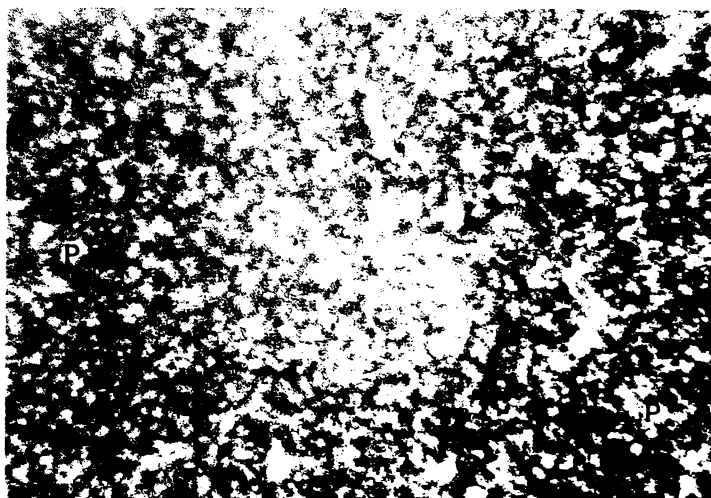


Fig.5.46. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 25). Structură microcristalină, omogenă și textură poroasă; pori (P). Se remarcă o masă omogenă formată din cristale aproape transparente de dimensiuni mai mari. 1 N; 325 X.

BaTiO₃-ZnO-CuO-NiO (proba 25). Microscopic se evidențiază structura microcristalină, iar textura microporoasă, porii fiind constituiți din microgeode ce nu depășesc 15 μm. Masa microcristalină este granulară, constituită din cristale izometrice cu dimensiuni cuprinse între 0,5 - 8 μm. Creșterea cristalelor de BaTiO₃ - cel puțin pentru o parte din acestea - în procesul de sinterizare este evidentă. În masa microcristalină se remarcă din loc în loc granule xenomorfe de culoare albăstruie, cu birefringență slabă, având dimensiuni cuprinse între 0,01-0,04mm diametrul, corespunzătoare probabil includerii în rețeaua cristalină de bază a CuO (fig.5.46). Imaginile SEM evidențiază textura microporoasă, cu microgeode în care apar cristale de neoformație cu habit pătratic. Din punct de vedere morfologic, BaTiO₃ se prezintă sub două forme: de microcristale care nu au suferit modificări morfologice față de masa nesinterizată și de cristale idiomorfe formate prin recristalizare care apar în geode, sau în agregate și au habit pătratic iar dimensiunile obișnuite sunt de 4-5 μm (fig.5.47 și fig.5.48).

Compoziția fazală a probei 25, așa cum rezultă din difractometria de raze X (planșa 5.3b), este formată din BaTiO₃ tetragonal, spectrul de difracție complet, în rețeaua căruia se include ionul Cu²⁺ care îi dă nuanța albăstruie.

BaTiO₃-ZnO-CuO-NiO (probele 26, 27). Structura și textura celor două probe este asemănătoare. Imaginea SEM și microscopia polarizantă evidențiază o structură microcristalină și textură microporoasă; porii au forme neregulate cu dimensiuni obișnuite de 1-5 μm și numai rar de 5-10 μm. Masa microcristalină este de fapt un agregat granular în care cristalele izometrice au dimensiuni cuprinse între 0,5-3 μm. La microscopul polarizant, masa microcristalină, deși omogenă granulometric, este neomogenă coloristic; astfel, într-o masă formată din agregate microcristaline transparente cu tente crem-rozii, mărginite de zone aproape opace, apar pete brune, de forme neregulate (punctiforme sau alungite) și mărimi variate de la 5-40 μm.

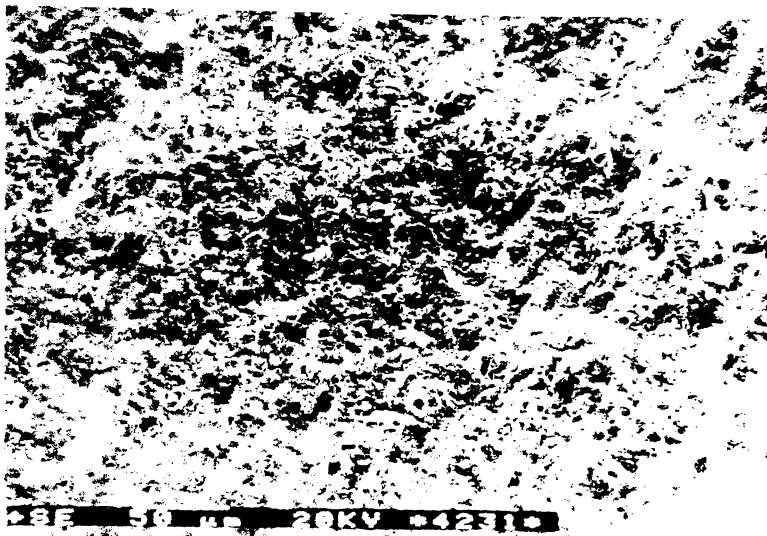


Fig.5.47. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 25). Structură microcristalină și textură poroasă.

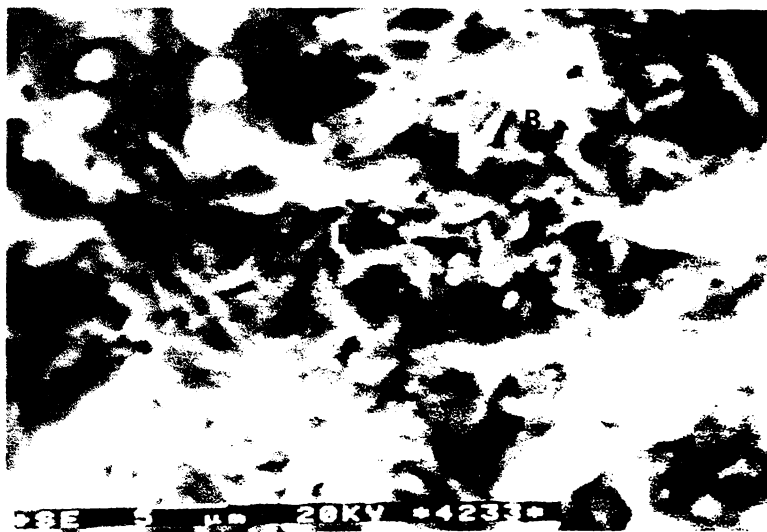
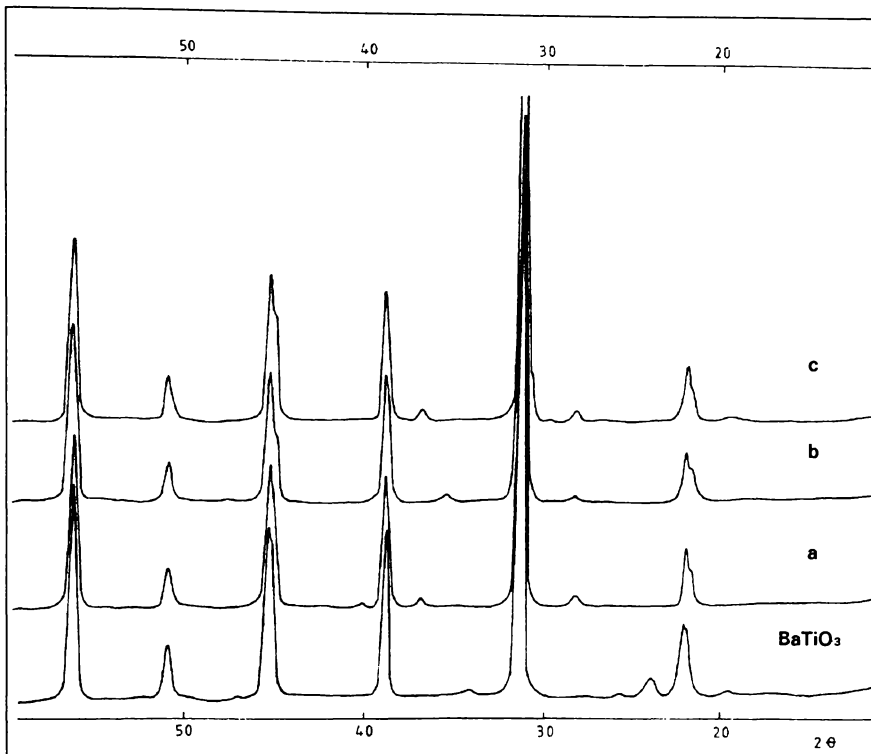


Fig.5.48. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 25). SEM. Masă ceramică bine sinterizată în care se remarcă cristale supracrescute, cu habit tetragonal și cristale scheletice de BaTiO_3 .



Planșa 5.3. Spectrele de difracție ale BaTiO₃ și ceramicilor nr. 25, 26, 27.

În interiorul petelor cristalele devin brun-roșiatice, datorită migrării ionilor cromofori de nichel și/sau cupru. Nu se observă granule verzui ca și în proba anterioară (proba 25). Cristalele de BaTiO_3 sunt de dimensiuni foarte mici, ele nu au suferit modificări morfologice în procesul de sinterizare, deși s-au compactat; fenomenele de recristalizare observate la proba 25 aici lipsesc (fig.5.49 și fig.5.50).

Compoziția minerală. Compoziția fazală a probelor 26 și 27, așa cum rezultă din difractometria de raze X (planșa 5.3a,c), este formată din BaTiO_3 tetragonal, spectrul de difracție complet, în rețeaua căruia se includ ionii Ni^{2+} și Cu^{2+} care dau zone locale de culoare.

Imaginile SEM evidențiază o structură microcristalină și textură poroasă, o masă ceramică bine sinterizată (fig.5.51, fig.5.52, fig.5.53, și fig.5.54).

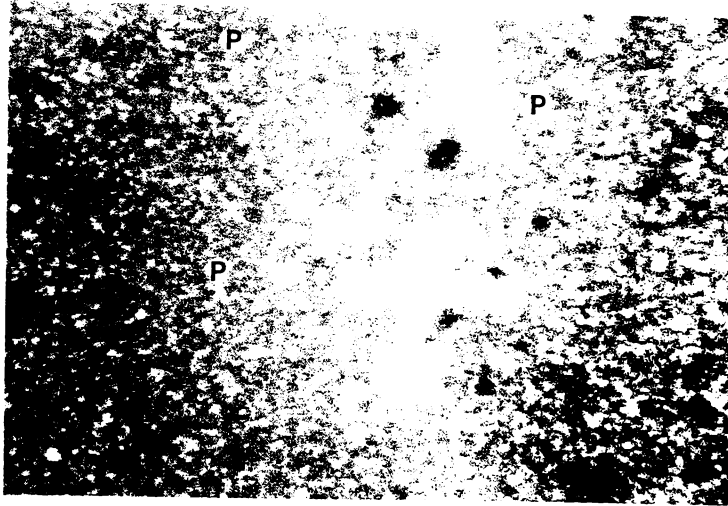


Fig.5.49. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 26). Structură microcristalină cu pete de culoare neagră. 1 N; 325 X.

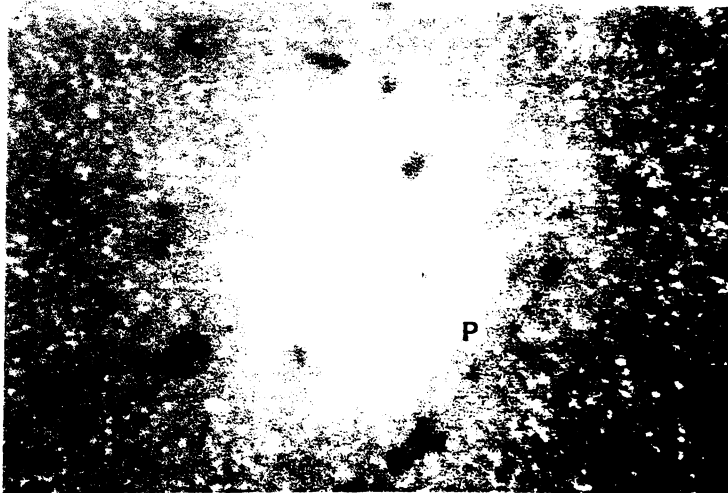


Fig.5.50. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 27). Structură microcristalină și textură poroasă; pori (P). Se remarcă pete brunii determinate de difuzia nichelului și cuprului în rețeaua BaTiO_3 . 1 N; 325 X.

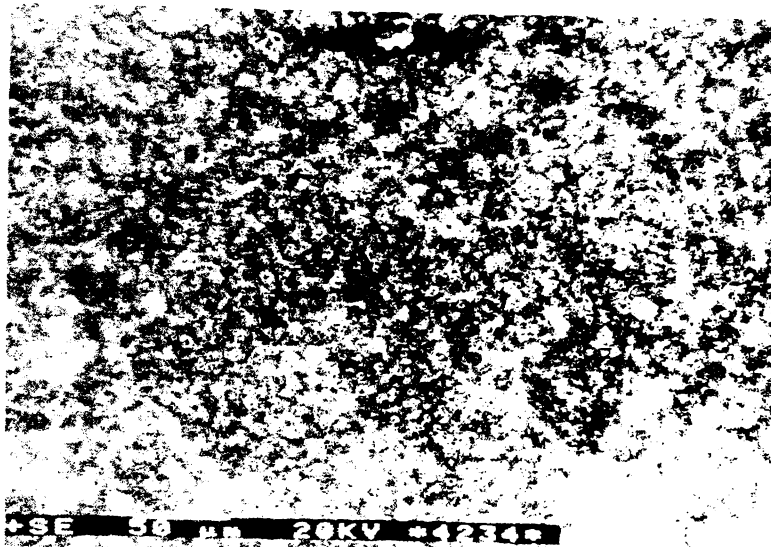


Fig.5.51. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 26). Structură microcristalină și textură poroasă.

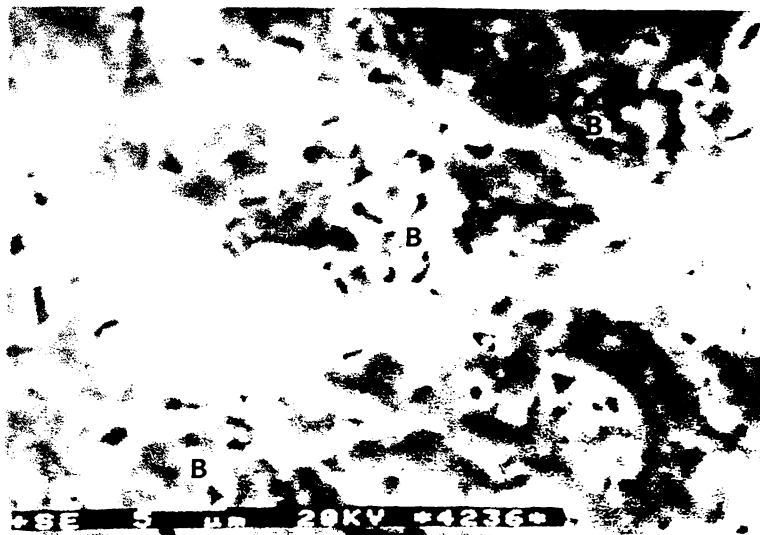


Fig.5.52. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 26). SEM. Masă ceramică bine sinterizată formată din agregate și concreșteri paralele de BaTiO_3 .

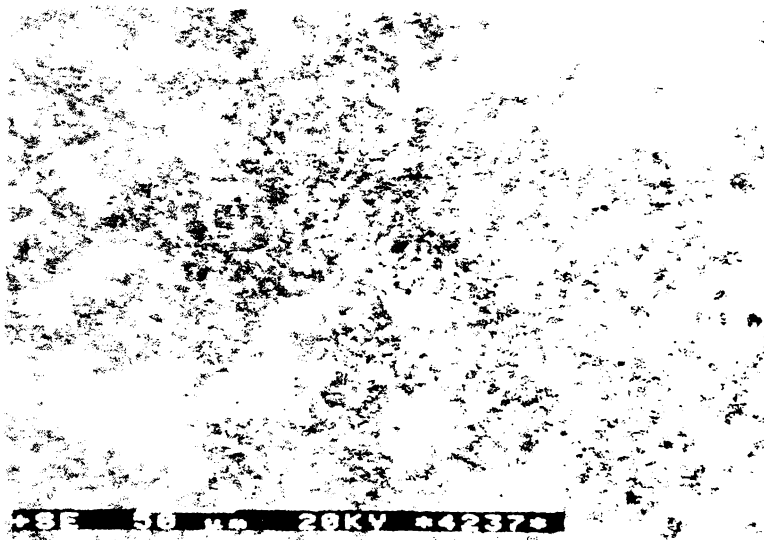


Fig.5.53. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 27). SEM. Structură microcristalină și textură poroasă.

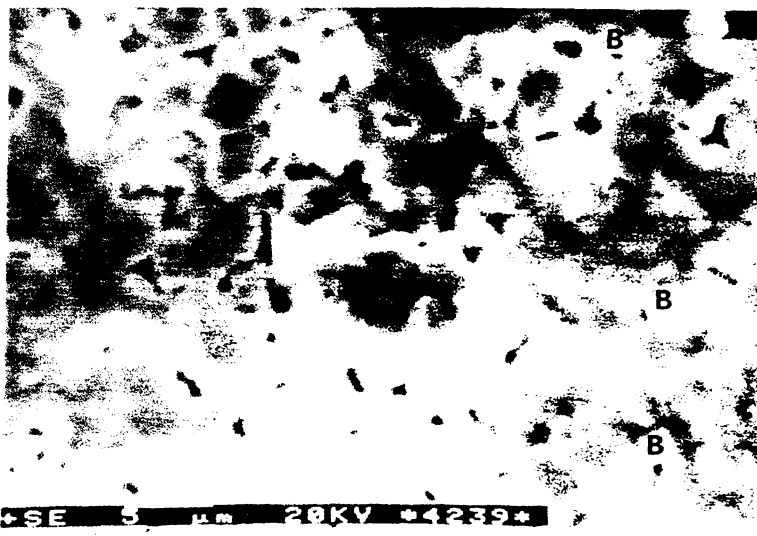


Fig.5.54. Masă ceramică în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-CuO-ZnO-NiO}$ (proba 27). SEM. Masă ceramică bine sinterizată în care apar goluri (geode) căptușite cu cristale idiomorfe, cu habit tetragonal de BaTiO_3 .

5.2.3. Proprietățile fizice și electrice ale ceramicilor

Pentru investigarea proprietăților specifice ceramicii dielectrice, amestecurile preparate corespunzător și fasonate prin presare bilaterală sub formă de discuri cu diametrul de 30 mm și înălțimea de 1-2 mm, arse la temperatura de 1320°C, sunt metalizate pe fețele paralele cu o soluție de argint coloidal pentru realizarea unui bun contact electric cu electrozii de măsurare.

Pe epruvetele realizate s-au evaluat experimental caracteristicile ceramice: contracția la ardere, porozitatea și densitatea aparentă și, de asemenea, proprietățile electrice specifice materialelor dielectrice și anume, constanta dielectrică relativă, ϵ_r , și tangenta unghiului de pierderi $\tan \delta$.

Rezultatele experimentale sunt redate în tabelul 5.3.

Contracția la ardere a fost evaluată prin măsurarea parametrilor dimensionali ai probei iar densitatea aparentă prin măsurători de masă la balanța analitică și hidrostatică.

Luând în considerare densitatea teoretică a cristalului de BaTiO_3 de 6,014 g/cm³ se obține în cazul ceramicilor studiate o densitate aproximativ 92% din cea teoretică.

Măsurarea constantei dielectrice relative ϵ_r și a tangentei unghiului de pierderi $\tan \delta$ s-a făcut cu Puntea RLCG-semiautomată tip BM 539, la o frecvență de 1 KHz.

Tabelul 5.3.

Caracteristicile ceramicilor studiate

Nr. probă	Contrația la ardere, C [%]	Porozitatea aparentă, P _a [%]	Densitatea aparentă, ρ _a [g/cm ³]	Constanta dielectrică, ε _r	Tangenta unghiului de pierderi, tg δ · 10 ⁻²
0	1	2	3	4	5
1.1.	16,8	0,915	5,447	2157,6	2,25
1.2.	16,6	1,096	5,583	2032,0	2,36
1.3.	16,5	1,007	5,571	2197,8	3,13
1.4.	16,3	1,122	5,489	2180,8	2,60
1.5.	16,2	1,233	5,563	2150,4	2,40
2.1.	16,2	0,574	5,513	1818,2	2,05
2.2.	16,4	1,148	5,461	1917,8	2,34
2.3.	16,3	0,593	5,513	1861,6	2,34
2.4.	16,5	1,479	5,555	1776,4	1,90
2.5.	16,8	1,254	5,478	1856,6	2,24
3.1.	15,71	0,566	5,495	1761,4	2,12
3.2.	15,65	0,899	5,347	1688,8	2,16
3.3.	15,87	0,907	5,384	1726,4	2,10
3.4.	15,34	0,954	5,269	1568,2	2,18
3.5.	15,46	0,780	5,452	1730,4	2,12
4.1.	16,3	0,027	5,698	1648,8	0,30
4.2.	16,5	0,054	5,607	1684,8	0,30
4.3.	16,6	0,027	5,706	1497,2	0,28
4.4.	16,2	0,110	5,669	1473,8	0,20
4.5.	16,4	0,043	5,680	1516,4	0,25
8.1.	13,30	0,728	5,590	1032,26	3,05
8.2.	13,29	0,914	5,472	1069,50	1,17
8.3.	13,34	1,188	5,345	1401,12	3,00
8.4.	13,52	1,096	5,420	1050,28	2,50
8.5.	13,48	0,980	5,483	1108,40	2,80
5.1.	6,30	7,797	4,114	907,4	4,1
5.2.	6,41	7,805	4,079	886,0	3,7
5.3.	6,35	7,847	4,107	1441,4	9,9
5.4.	6,28	8,236	4,079	893,3	4,7
5.5.	6,50	8,654	4,069	807,2	9,0

0	1	2	3	4	5
6.1.	6,28	8,364	4,090	651,8	4,6
6.2.	6,40	8,432	4,077	982,2	6,7
6.3.	6,33	7,838	4,256	724,8	5,0
6.4.	6,49	8,214	4,124	812,8	5,3
6.5.	6,43	7,956	4,096	892,5	5,1
7.1.	1,59	9,957	3,969	718,80	4,4
7.2.	1,52	9,817	3,874	700,92	3,8
7.3.	1,56	9,630	3,931	672,98	3,7
7.4.	1,54	9,724	3,854	776,24	4,8
7.5.	1,59	9,800	3,930	753,14	4,6
9.1.	3,17	8,056	4,164	579,18	6,8
9.2.	3,18	8,347	4,104	709,08	7,5
9.3.	3,20	8,475	4,030	666,66	8,6
9.4.	3,15	8,242	4,120	625,98	7,3
9.5.	3,17	8,450	4,144	690,14	7,4
10.1.	3,17	7,877	4,186	330,1	7,9
10.2.	3,18	8,148	4,205	271,2	8,0
10.3.	3,20	8,524	4,087	375,0	8,0
10.4.	3,15	8,262	4,184	302,2	7,5
10.5.	3,17	8,446	4,178	354,8	7,6
11.1.	3,17	6,785	4,360	255,70	6,8
11.2.	3,14	4,295	4,667	131,44	7,6
11.3.	3,20	9,096	3,994	111,10	7,3
11.4.	3,18	6,997	4,288	122,64	6,5
11.5.	3,16	7,111	4,288	169,80	7,2
12.1.	3,16	5,102	4,531	500,00	1,24
12.2.	3,20	5,320	4,566	459,46	1,26
12.3.	3,18	5,074	4,508	254,54	0,90
12.4.	3,17	5,246	4,542	400,00	1,04
12.5.	3,15	5,184	4,514	340,24	1,12

0	1	2	3	4	5
13.1.	3,16	5,009	4,576	73,94	5,9
13.2.	3,17	5,120	4,486	105,60	9,5
13.3.	3,20	5,202	4,524	98,20	6,3
13.4.	3,19	5,108	4,544	45,44	4,3
13.5.	3,15	5,180	4,498	84,64	6,2
25.1.	16,6	0,98	4,930	2086	0,100
25.2.	16,5	0,86	5,001	2076	0,130
25.3.	16,8	0,70	4,997	2206	0,085
25.4.	17,1	0,75	4,912	2054	0,095
25.5.	16,7	3,28	4,857	1410	0,110
26.1.	16,2	2,66	4,973	2694	0,25
26.2.	16,3	2,69	4,959	2390	0,25
26.3.	16,1	2,54	5,009	2424	0,21
26.4.	16,0	2,028	5,075	2584	0,21
26.5.	16,4	1,370	5,105	3100	0,25
27.1.	17,0	2,250	4,960	2616	0,21
27.2.	16,9	0,014	5,010	2736	0,24
27.3.	17,1	0,490	5,000	2744	0,15
27.4.	16,8	0,670	4,987	2636	0,20
27.5.	16,8	0,700	4,922	2720	0,18

5.3. Interpretarea rezultatelor

Examinarea imaginilor obținute la microscopul polarizant și prin microscopie electronică SEM a microstructurii ceramicilor studiate permite să se observe influența structurii și texturii precum și a adaosurilor asupra proprietăților electrice ale ceramicii.

Astfel, plecând de la o pudră de BaTiO_3 cu granule de $0,5\text{-}2\mu\text{m}$ care ating uneori $4\text{-}5\mu\text{m}$ se evidențiază, în primul rând faptul că, aceste cristale nu cresc mult, uneori chiar deloc, în cursul procesului de sinterizare.

În schimb, prezența unor adaosuri determină reacția cu BaTiO_3 rezultând compuși de neoformație cu cristale de dimensiuni mai mari, apariția microgeodelor în care există cristale mici de BaTiO_3 sau alți compuși.

În cadrul sistemului $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2 \pm$ alți compuși, în masa nr.3, în care s-a adăugat TiO_2 apare compusul $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cristalele prismatice, cu dimensiuni de la $3\text{-}7\mu\text{m}$ până la $15\text{-}60\mu\text{m}$; compus care are proprietăți dielectrice mai slabe.

Masa nr. 4 cu adaos de TiO_2 și Sb_2O_3 are ca și componenți cristalini după sinterizare alături de BaTiO_3 și $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ compușii $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și stibit de bariu. Cantitatea de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ este circa 10% și se prezintă sub formă de cristale prismatice de $3\text{-}7\mu\text{m}$ până la $10\text{-}30\mu\text{m}$ într-o masă omogenă, microcristalină.

În masa nr.2 în care materialele de start sunt BaTiO_3 , TiO_2 și BaZrO_3 se atestă prezența compusului $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sub formă de cristale prismatice de dimensiuni $5\text{-}9\mu\text{m}$ și sporadic cristale de $10\text{-}30\mu\text{m}$. Cantitatea totală este de aproximativ 15%. Apar pori sferici de dimensiuni $10\text{-}50\mu\text{m}$ căptușiți cu cristale tabulare, microgeode. Se regăsesc mici cantități de BaZrO_3 .

În cazul masei ceramice nr. 1 care are drept componenți inițiali BaTiO_3 , TiO_2 și BaSnO_3 se remarcă o masă neomogenă compozițional conținând compusul de neoformație $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sub formă de cristale de $3\text{-}7\mu\text{m}$ până la $10\text{-}30\mu\text{m}$ în cantitate de aproximativ 3% și agregate de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de dimensiuni $30\text{-}60\mu\text{m}$ până la $100\text{-}120\mu\text{m}$. Nu se evidențiază nici microscopic și nici la difracție Rx compuși cu staniu ceea ce presupune că

aceasta a fost inclus izomorf în rețeaua cristalină a BaTiO_3 în poziția Ti^{4+} . Afirmarea este susținută și de faptul că proprietățile dielectrice ale acestei ceramici sunt cele mai bune dintre compozițiile prezentate.

În acest caz, s-a studiat și variația constantei dielectrice ϵ_r cu temperatura pentru a se stabili influența adaosului de BaSnO_3 asupra temperaturii Curie; rezultatele sunt redată în tabelul 5.4 și figura 5.54.

Tabelul 5.4

T[°C]	20	30	40	50	60	65	70	80	90
ϵ_r	2195	2220	2364	2513	2640	2713	2648	2537	2501

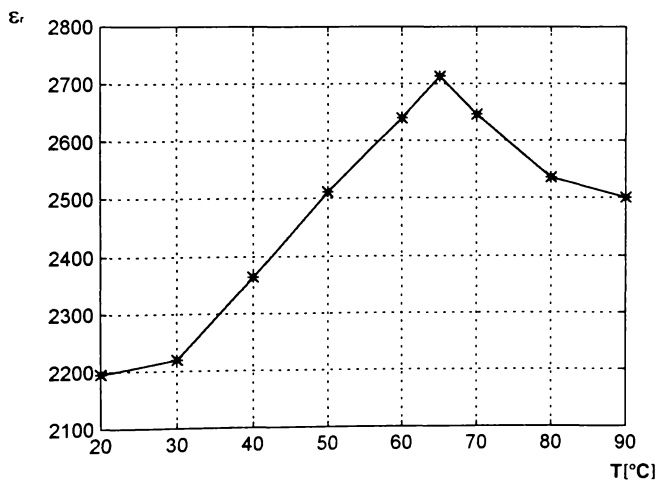


Fig.5.54. Variația constantei dielectrice ϵ_r cu temperatura pentru masa 1.

Se evidențiază faptul că, temperatura de maxim a constantei dielectrice este 65°C față de 130°C cât are BaTiO_3 pur.

În concluzie, adaosurile de BaSnO_3 determină scăderea temperaturii Curie a ceramicii pe bază de titanat de bariu și o creștere a constantei dielectrice relative, la temperatura normală.

Masa nr.8 care conține ca materiale de start alături de BaTiO_3 și TiO_2 , Sb_2O_3 , BaSnO_3 și BaZrO_3 , prezintă după sinterizare o structură relativ omogenă cu agregate de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de dimensiuni 10-20 μm până la 30-50 μm , cristale tabulare de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și cristale de stibit de bariu. Deși porozitatea aparentă și densitatea ceramicii sunt apropiate de a ceramicilor prezentate anterior, se observă o scădere a proprietăților electrice datorită prezenței compușilor cristalini nou formați care au permitivități dielectrice slabe comparativ cu ale titanatului de bariu BaTiO_3 .

Ceramica în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (probele 5, 9-13) în care cantitatea de Sb_2O_3 crește progresiv de la 5% la 30%. prezintă o structură microcristalină omogenă, textură poroasă cu pori de forme neregulate. În masele nr. 12 și 13 transparența microcristalelor este evidentă comparativ cu celelalte probe. Având în vedere că porozitatea deschisă determinată este mai mică comparativ cu cea vizualizată microscopic, este evidentă prezența porilor de dimensiuni mari, închiși, care cresc odată cu creșterea conținutului în Sb_2O_3 .

Imaginile SEM evidențiază prezența agregatelor microcristaline cu dimensiuni de 0,5-4 μm uneori până la 7 μm de cristale izometrice de BaTiO_3 , cristale tabulare prismatice de $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și lamelare de stibit de bariu. Proprietățile dielectrice scad cu creșterea conținutului de Sb_2O_3 și de asemenea se remarcă o dispersie mare a valorilor electrice măsurate. Aceasta se poate datora atât prezenței porilor dar mai ales naturii și distribuției neomogene a compușilor de neoformație. Prezența Sb_2O_3 determină scăderea densității ceramicii sub 5,000 g/cm^3 și creșterea porozității aparente ceea ce constituie un impediment în utilizarea ceramicii ce Sb_2O_3 în cantități mai mari de 5%, la realizarea condensatoarelor ceramice.

Ceramica încadrată compozițional în sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-ZnO-CuO-NiO}$ are un conținut în BaTiO_3 ridicat iar adaosul sub 4% al oxizilor respectivi facilitează sinterizarea masei ceramice.

Se evidențiază, în acest caz, o prelucrare ușoară a materialului crud, în special la compactizarea prin presare, tratamentul termic este identic cu

al celorlalte probe. Caracteristicile de compactitate sunt bune, în special la masa nr. 27 la care se remarcă și valori ale constantei dielectrice apreciabile cu pierderi dielectrice scăzute.

Sistemul abordat permite ajustări ale proporției adaosurilor pentru realizarea unor caracteristici fizice și electrice superioare celor prezentate.

Pentru a stabili dacă adaosurile prezente determină și scăderea punctului Curie, punctul de maxim al constantei dielectrice, s-a măsurat variația cu temperatura a permitivității dielectrice relative și a tangentei unghiului de pierderi. Valorile obținute sunt redată în tabelul 5.5 și fig.5.55.

Tabelul 5.5

T[°C]	20	40	60	80	90	100	110	118	120	130	140
ϵ_r	2700	2903	3045	3340	3517	3962	4140	4224	4206	3822	3404
$\text{tg } \delta \cdot 10^{-2}$	0,25	0,25	0,11	0,19	0,16	0,14	0,11	0,10	0,1	0,09	0,08

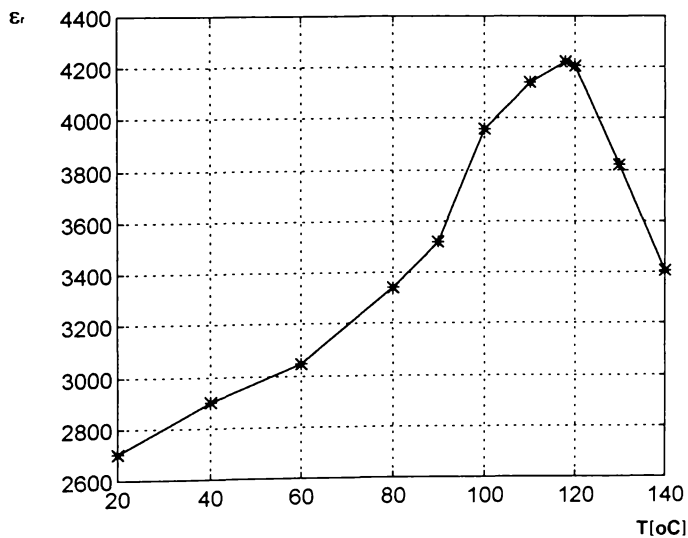


Fig.5.55. Variația constantei dielectrice ϵ_r , cu temperatura pentru masa 27.

Punctul de maxim al constantei dielectrice este 118°C și deci nu se evidențiază o scădere atât de pronunțată a temperaturii Curie ca și în cazul adaosului de BaSnO₃ dar există posibilitatea optimizării acestei compoziții având în vedere accesibilitatea oxizilor componenți.

CAP.6. Concluzii

Caracteristicile materialelor ceramice studiate în prezenta lucrare sunt corelate cu materiile prime utilizate și parametrii specifici fabricației pentru a se asimila în mod activ tehnologia și pentru a evidenția proprietățile reale ale substanțelor.

În acest sens, au fost evidențiate caracteristicile materiei prime - BaCO₃, TiO₂ și adaosuri - din punct de vedere chimic și fizic (compoziția chimică, prezența impurităților, gradul de cristalizare și granulometria) pentru asigurarea unei omogenități avansate a amestecului și a unei reacții complexe.

Variațiile gradului de cristalizare și creșterea conținutului de impurități au influență negativă asupra cineticii reacțiilor în fază solidă și determină o desfășurare neuniformă a acestora, în volumul materialului, cu consecințe asupra proprietăților dielectrice și ceramice.

Lucrările experimentale au elaborat datele tehnologice complete pentru faza de preparare masă ținând cont de compromisul optim valabil în chimia ceramicii între gradul avansat de dispersie și posibilitatea impurificării, cu toate consecințele ce decurg din acestea.

Folosirea apei ca mediu de dispersie este condiționată de solubilitatea unor compuși, cu influență principală în etapa de deshidratare a barbotinei și uscare.

Caracteristicile materialului sintetic, în special cele dielectrice, depind în mare măsură de tratamentul termic preliminar în cursul căruia au loc reacțiile în fază solidă, stabilindu-se experimental diagramele, care la temperaturi între 900-1250°C, asigură sintetizarea componentilor mineralogici doriți. La un grad diferit de cristalizare al materialelor sintetice, într-un tratament termic neuniform, reacția cu alți componenți va avea alt caracter; pot să apară componenți liberi care vor reacționa în etapa sinterizării ceramicii ceea ce va determina variații ale compoziției mineralogice dar și chimice cu influență directă asupra proprietăților prestabilite ale ceramicii.

Mărirea dimensiunilor materialului măcinat devine deosebit de importantă la fasonare, în procesul de fabricare a ceramicii de condensatori; variațiile dimensionale ale granulelor vor influența proprietățile ceramicii în stare arsă: contractia la ardere, proprietățile mecanice, etc.

Pentru eliminarea neuniformităților datorate tratamentului termic se recomandă omogenizarea materialului dintr-un singur lot la care se dozează adaosurile de corecție și/sau de fasonare. Operația se realizează în mori cu bile și este, de asemenea, o sursă de introducere a impurităților.

Producerea dielectricilor ceramici cu caracteristici chimice, fizice sau electrice perfect identice este foarte greu de realizat dar a devenit posibilă ca urmare a unui control riguros al materiilor prime și al tehnologiei de lucru, a unor măsuri de mare precizie.

Pentru obținerea practică a dielectricilor există două procedee de fasonare:

1. din amestecul de materiale inițiale fără un tratament termic preliminar;
2. din materialul sintetizat în prealabil.

Oportunitatea utilizării uneia din variantele relatate anterior este determinată de particularitățile tehnologice ale metodei, de productivitatea procedului și de economicitatea lui.

Astfel, în cazul utilizării unui material brut calcinat în prealabil, variațiile compoziției chimice și caracteristicilor pulberii se pot corecta; procesul de pregătire a amestecului brut se prelungește, crește riscul introducerii impurităților, cresc cheltuielile de producție dar abaterile de la caracteristicile prestabilite se corectează ușor; la sinterizare, contractia este mare dar precizia dimensiunilor, se menține; nu sunt deformări iar apariția fisurilor se previne.

În cazul fasonării, dintr-un material brut fără a fi supus unei calcinări prealabile apar variații evidente ale caracteristicilor pulberii și compoziției chimice.

Durata procesului de pregătire a amestecului este scurtă, posibilita-

tea de impurificare se reduce, cheltuielile de producție scad dar abaterile caracteristicilor nu sunt corectabile; la sinterizare, contracția este mare, deformările și fisurile sunt greu de prevenit.

Deși fasonarea din materiale inițiale sintetizate în prealabil pierde sub aspectul economicității, câștigă din punct de vedere al calității și ca urmare se recomandă fabricarea condensatorilor ceramici prin această metodă.

Tratamentul termic, preliminar impune un control riguros al tuturor parametrilor deoarece este posibilă formarea de zone de ardere incompletă a materialului, apar variații ale capacității de reacție sau ale altor proprietăți ale amestecului de materiale inițiale cu influență directă asupra proprietăților dielectricului. Dacă nu se respectă condițiile de tratament preliminar pot să apară supraarderi sau ardere insuficiente a materialului ceea ce duce la modificarea echilibrului sintezei, apariția de componenți liberi, adică la instabilitatea procesului de transformare a materialului în ceramică și în final la o ceramică necorespunzătoare.

Aceste variații influențează în continuare procesul de fasonare, temperatura și intervalul de sinterizare, contracția la ardere, rezistența materialului ceramic dar mai ales caracteristicile dielectrice ale ceramicii de condensatori.

Proprietățile electrice ale unui condensator ceramic depind, în primul rând, de proprietățile materialului ceramic care este constituit din cristale, fază vitroasă și pori; structura cristalină, așa cum s-a arătat în lucrare, este cea care dă valoarea permitivității dielectrice teoretice. Valoarea reală, însă, este corelată cu prezența porilor, a fazei vitroase și a impurităților nedorite, care duc la scăderea acesteia și creșterea pierderilor dielectrice în materialul ceramic.

Prin creșterea dimensiunilor particulelor cristaline în masa sinterizată, permeabilitatea dielectrică a ceramicii se mărește dar aceasta are ca și consecință scăderea rezistenței cristalelor, mărirea dimensiunilor porilor, scăderea rezistenței produsului ceramic ceea ce determină creșterea pierderilor dielectrice.

Uniformizarea mărimii cristalelor ceramicii, când diametrul maxim al particulelor se menține într-un domeniu restrâns de valori deci obținerea unei ceramicii omogene cu textură fină și compactă conferă proprietăți dielectrice bune, și o rezistență mecanică optimă pentru condensatorul electric.

Studierea influenței unor adaosuri cu rol de substituent sau mineralizator asupra proprietăților dielectrice ale ceramicii de titanat de bariu s-a realizat prin experimentarea a 16 mase în sistemele $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ cu adaos de BaSnO_3 , BaZrO_3 , Sb_2O_3 , sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ și sistemul $\text{BaTiO}_3\text{-ZnO-CuO-NiO}$.

Procedul de obținere a ceramicii dielectrice, utilizat în cazul experimentărilor constă în realizarea ceramicii din precursori sintetici și anume BaTiO_3 , BaSnO_3 , BaZrO_3 și oxizii respectivi.

Microstructura și textura ceramicilor studiate variază în funcție de precursori și influențează proprietățile dielectrice ale ceramicii.

În condițiile experimentale abordate granulele de BaTiO_3 de dimensiuni $0,5\text{-}2\mu\text{m}$, nu cresc în timpul sinterizării, regăsindu-se în majoritatea cazurilor la aceleași dimensiuni, alături de compuși de neformație. Aceștia pot fi $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sb}_3\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ și stibit de bariu, având dimensiuni mai mari decât componentul de bază, prezentându-se în agregate sau microgeode.

Creșterea conținutului în acești compuși afectează negativ proprietățile maselor ceramice.

În cazul prezenței BaSnO_3 se remarcă scăderea punctului de maxim al constantei dielectrice, compusul nu se regăsește în ceramica sinterizată ceea ce indică integrarea izomorfă a Sn^{4+} în poziția Ti^{4+} .

La adăugarea BaZrO_3 efectul substituției este mai puțin pronunțat, experimentele evidențiind un mic exces de BaZrO_3 în ceramica finală.

Adausul de Sb_2O_3 în cantitate mai mare de 5% înrăutățește proprietățile ceramicii de BaTiO_3 atât prin faptul că determină o creștere a porozității materialului și implicit o creștere a pierderilor dielectrice cât și prin apariția compușilor de neformație fără proprietăți dielectrice sau cu pro-

prietăți dielectrice slabe.

Proprietățile dielectrice remarcabile pentru ceramica tehnică pe bază de BaTiO_3 s-au obținut prin adăugarea de oxizi ZnO , CuO și NiO cu rol de mineralizator al sinterizării. Se remarcă în acest caz o microstructură și textură mai omogenă fără compuși de neoformație și porozitate scăzută, temperatura Curie scade mai puțin față de cazurile anterioare dar există posibilitatea îmbunătățirii acestei caracteristici prin schimbarea raportului oxizilor adăugați ca agenți mineralizatori.

Bibliografie

1. Cătuneanu, M.V., ș.a. - Materiale pentru electronică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
2. Nicula, Al., Pușcaș, F., - Dielectrics și feroelectrici, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982
3. Taki Negas, Glean, Y. - American Cer.Soc. Bulletin, vol.72, nr.1, 1993
4. Jaffe, B., ș.a. - Piezoelectric Ceramic, Acad.Press, London, 1971
5. Peysson, J. - L'Industrie Ceramique, nr.663, 6, 1973
6. Dumoulin, G. - L'Industrie Ceramique, nr.614, 1969
7. Balkevici, I. Ceramică tehnică, Moscova, 1984
8. Belincourt, D., Kulcsar, F. - J.Acoust.Soc.Am., 24, 709-13
9. Thurnauer, H. - The Rochester Engineer, 21, 74-5, 1977
10. Thurnauer, H., Deaderick, I. - Brevet de invenție nr.429588, 21 oct.1947, SUA
11. Rase, D.E., Roy, R. - Journal of the Am.Cer.Soc., nr.38, 102-13, 1955
12. Templeton, L.K., Pask, J.A. - Journal of the Am.Cer. Society, nr.42, 212-16, 1959
13. Kwestroo, W., Paping, H.A.M. - Journal of the Am.Cer. Society, nr.42, 292-9, 1959
14. Kulcsar, F. - Journal of the Am.Cer. Society, nr.39, 13-17, 1956
15. Malinofsky, W.W., Kedesdy, H. - Journal of the Am.Cer. Society, nr.76, 3090, 1984
16. Komarov, V.D., Fesenko, E.G. - Izv.Acad.Nauk SSSR, Ser.Fiz.24, 1391-3, 1960
17. Kay, H.F., Vousden, P. - Phil.Mag., nr.7, 40, 1949
18. Pepinsky, R., Okaya, Y., Unterleitner, F. - Acta Cryst., 13, 1071, 1960
19. Lazău, J. - Chimia fiz. a st. sol.-silicați - Univ.Tehnică Timișoară, 1993
20. Zhon, L., Jiang, L., Zhang, S. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 74[11], (1991)

21. Fang, T.T., Hsieg, H.L., Shian, F.S. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 76[5], (1993)
22. O'Bryan, H.M., Thomson, J. - J. of the Am.Ceram. Soc., 66[1] (1983)
23. Wakino, K., Murata, M., Tamura, H. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 69[1] (1986)
24. Tolino, D., Blum, J. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 68[11] (1985)
25. Aruga, A., Nakamura, Y., Doi, T., Watanable, Y. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 76[11], (1981)
26. Reitter, J.J., Roth, R.S., Blendell, J.E. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 69[2] (1986)
27. Javadpour, J., Evor, N.G. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 71[4] (1988)
28. Kajiyoshi, K., Ishizawa, N., Yoshimira, M. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 74[2] (1991)
29. Xu, W., Zheng, L., Liu, C. Journal Electrochem. Soc., 143[3] (1996)
30. Venigallo, S., Bendale, P., Adair, J.H. - Journal Electrochem. Soc., 142[6] (1995)
31. Han, J.H., Ryu, H.K., Chung, C.H. - Journal Electrochem. Soc., 142[11] (1995)
32. Hench, L., West, J. - Chem. Rev., 90 (1990)
33. Teoreanu, I. - Introd. în ch. fiz. a st. solide, compuși oxidici, Ed. Did. și Ped., București, 1995
34. Becherescu, D. ș.a. - Chimia st. solide, vol.I, Ed. șt. și enciclopedică, București, 1983
35. Leoni, M., Viviani, M., Nanni, P. Buscaglia, V. - Journal of Materials Science Letters, vol.15, nr.15, aug.1996
36. Fernandez, J.F., Duran, P., Maure, C. - Journal of Materials Science, 26, 1991
37. Brevet de invenție nr.1192763, Japonia, 1988
38. Yanaida, H. - Ceram. tehnică avasată, Ed.Metalurgia, 1986
39. Pascal, P. - Nouveau Traite de Chimie Minerale, vol.IV, Mason et Cie,

Paris, 1958

40. Beuger, A., Dijon, L.C.C. - L'Industrie Ceramique α Verriere, nu.881, vol.4, 1993
41. Teoreanu, J, ș.a. - Introd. în șt. mat. anorg., Ed.Tehnică, București, 1987, vol.1
42. Shirane, G., Takedo, A. - J. Phys. Soc. Japan, nr.6, 128-9, 1951
43. Bossert, J., Nitsche, R., Ondracek, G. - Science of Sintering, 23(3), 1991
44. Becherescu, D., Gorea, M., Creț, R. - Vol. "Producerea transportul și utilizarea energiei", ed.XII, 1993, Univ.Tehnică Cluj-Napoca
45. Fan, Y.C., Cheng, H.C., Tseng, T.Y. - Journal of Materials Science Letters, 10, 1991
46. Becherescu, D., Gorea, M. - Rev. Materiale de construcții, nr. 2, 1997
47. Ndsara, Y., Jimbo, M., Aizawa, M., Fujii, N. - Journal of Materials Science Letters, 10, 1991
48. Aliprandi, G. - Materiaux refractaires et ceramique tehniue - Ed.Septima, Paris, 1979
49. Noboru, J. - Am.Ceram.Soc.Bull., 64(12), 1985
50. Shimooka, H., Kuwabara, M. - Journal of the Am.Ceram. Soc., vol.78, 1995
51. Mihăilescu, M., Gagea, L., Gorea, M., Mureșan, V., Bele, F. - Simpozion "CONSILOX" 5, sept. 1988, Timișoara
52. Remeika, J.P. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 76, 940-1, 1954
53. Eisenriegler, E. - Phys.Rev., B9, 1029, 1974
54. Bărbulescu, E. - Fizica stărilor condensate, 34[7], 691, 1982
55. Siklos, T. - Magyar Fiz. Folyoirat, 26, 389, 1978
56. Aubry, S. - J.Chem.Phys., 62, 3217, 1975
57. Bishop, D.R., Domany, E. and Krumhansl, J.A. - Phys.Rev., B14, 2966, 1976
58. Albers, J. - Phys.Stat.Sol., (b), 91, 509, 1979
59. Burfoot, J.C. - J.Physique, 33, C2-79, 1972

60. Kaenzig, W. - *Helv.Phys.Acta*, 24, 175, 1951
61. Kaenzig, W., Maikoff, N. - *Helv.Phys.Acta*, 24, 343, 1951
62. Comes, R., Lambert, M., Guinier, A. - *J.Phys.Soc.Japan*, 28, 195, 1970
63. Quitet, A.M., Lambert, M. - *J Physique*, 33, C2-141, 1972
64. Fontana, M.P., Lambert, M. - *Solid State Commun.*, 10, 1, 1970
65. Didomenico, M., ș.a. - *Phys.Rev.*, 174, 522, 1968
66. Luspín, Y., Servoin, J.L., Gervais, F. - *Ferroelectrics*, 25, 527, 1980
67. Gorea, M., Mureșan, V., Gagea, L., Bele, F. - Simpozion "20 ani Învățământ de Inginerie Chimică", Cluj-Napoca, sept.1991
68. Micheron, F. - *Bull.Soc.Francaise de Cer.*, E732/D663
69. Kuwabara, M. - *J.Appl.Phys.*, 76[2], 1326, 1994
70. Graham, H.C., Tallanand, N.M., Mazdiyasni, K.S. - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, 54[11], 1991
71. Kuwabara, M. - *Ceramic Bulletin*, nr.62, 6, 1983
72. Fritsberg, V.Ya., Rolov, B.N. - *Bull.Acad.Science URSS, Phys.Ser.*, 29, 1965
73. Haerdtl, K.H. - *Ceram.Int.*, 8[4], 1982
74. Heywang, W. - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, 47, 10, 1964
75. Andrich, E., Haerdtl, K.H. - *Philips, Tech.Rev.*, 26, 4-6, 1965
76. Gerthsen, P., Hoffmann, B. - *Solid State Electron*, 16, 5, 1973
77. Nemoto, H., Oda, J. - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, 67, 7-8, 1980
78. Lampert, M.A. - *Phys.Rev.*, 103, 6, 1956
79. Howng, W.Y., McCutheon, C. - *Ceramic Bulletin*, vol.62, nr.2, 1983
80. Skowronski, J. - *Szklo i ceramika*, nr.10, 1952
81. Tsai-Fa Lin, Chen-Ti Hu, I-Nan Li - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, nr.73, 3, 1990, p.531
82. Da Yu Wang, Kazumasa Umeya - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, nr.73, 3, 1990, p.669
83. Da Yu Wang, Kazumasa Umeya - *Journal of the Am.Ceram. Soc.*, nr.73, 6, 1990, p.1574

84. Smolenski, G.A. - J.Phys.Soc. Japan, 28 suppl., 26, 1970
85. Isupov, V.A. - Zh. Tech.Fiz., 26, 1912, 1956
86. Rolov, B.N. - J.Physique, 33, C2-257, 1972
87. Fritsberg, V.Ya., Brok, A.J., Borman, K.J. - Ferroelectrics, 8, 495, 1974
88. Yoo, Y.S., Kim, J.J., Kim, D.Y. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 70[11], C322, 1987
89. Mostaghaci, H., Brook, R.J. - J.Mater.Sci., 21, 3575, 1986
90. Keizer, K., Burggraaf, A.J. - Phys.Stat.Sol.(a), 26, 561, 1974
91. Yamashita, K., Koumoto, K., Yanagida, H. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 67[2], C-31, 1984
92. Arlt, G. - Ferroelectrics, 91, 3, 1989
93. Kulwicki, B.M. - Adv. Ceram., 1, 138, 1981
94. Michine, M., Igarashi, H., Okazaki, K. J.Appl.Phys.Japan, 24, 110, 1985
95. Chion, B., Koh, C., Duh, J. - J.Mater.Sci., 22, 3893, 1987
96. Ihrig, H. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 64[10], 1981
97. Mulder, B.J. - Ceramic Bulletin, vol.49, nr.11, 1970
98. Biggers, J.V., Gardopee, G.J. - Am.Ceram. Soc. Bulletin, dec.1974
99. Confova, P., Arend, H. - J,Phys., B11, 416 R2, Czech., 1961
100. Brevet nr.528098 - Soc.Belge du Titane, Brussele, 1957
101. Brevet nr.2985506 - R.I.V.S., 1961
102. Heywang, W. - J.Mater.Sci., 6, 9, 1971
103. Amin, A., Shukla, V. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 68[7], C167, 1985
104. Heywang, W. - Ferroelectrics, 49, 3, 1983
105. Doumolin, G. - L'Industrie Ceramique, nr.649, martie 1972
106. Jonker, G.H., Kwestroo, W. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 41[10], 1958
107. Verbitskaja, T.N., Zhdanov, G.S., Venevtsev, Yu.N., Soroviev. S.P. - Sov. Phys. Cryst., 3[2], 1958

108. Teoreanu, I., Andronescu, E., Benga, A., Ianculescu, A. - Mat. de Constr., vol.XXV, nr.2, 1995
109. Andronescu, E., Ianculescu, A. - Mat. de Constr., vol.XXV, nr.1, 1995
110. Teoreanu, I., Folea, A., Ciupeiu, A. - Mat. de Constr., vol.XXV, nr.3, 1995
111. Teoreanu, I., Andronescu, E., Ianculescu, A., Andrei. V. - Mat. de Constr., vol.XXVI, nr.3, 1996
112. Andronescu, E., Neacșu, D., Cernea, M., Chirtop, E. - Mat. de Constr., vol.XXVI, nr.3, 1996
113. Gagea, L., Ivan, E., Gorea, M., Bele, F. - Mat. de Constr., vol.XIX, nr.3, 1989
114. Bărbulescu, E, ș.a. - Phys. Stat.Sol.(a), 80, 431, 1983
115. Gerthsen, P., Haerdtl, K.H., Csillag, A. - Phys. Status Solidi A, 13[1], 127, 1972
116. Bard, D., Bărbulescu, E., Bărbulescu, A. - Phys. Stat. Sol., 74, 79, 1982
117. Uusimaki, A., Vahakangas, J., Leppavuori, S. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 65[3], 147, 1982
118. Cantagrel, M. - Ceramic Bulletin, vol.65, nr.9, 1986
119. Von Hippel, A.R. - Les dielectriques et leur applications, Dunod, 1961
120. Nomura, S. - J.Phys.Soc.Japan, 11, 921, 1956
121. Delanay, R.A., Kaiser, H.D. - I.B.M. J.Res.Dev., 11, 511, 1967
122. Herbert, J.M. - Proc. British Ceram. Soc., 10, 205, 1968
123. Berton, J.F., Roelandt, B. - Bull. Soc. Franc. Ceram., 1972
124. Tennery, V.J., Cook, R.L. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 44[4], 187, 1961
125. Murakani, T., Miyashita, T., Nakahara, M. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 56[6], 294, 1973
126. Chan, N.H., Sharma, R.K., Smyth, D.M. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 64[9], 556, 1981

127. Long, S.A., Blumenthal, R.N. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 54[10], 515, 1971
128. Lu, Y.Y., Lai, C.H., Tseng, T.Y. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 77[9], 1994
129. Mostaghaci, H., Brook, R.J. - Journal Br.Ceram. Soc., 80, [5], 1981
130. Blamey, J.M., Parry, T.V. - J.Mater.Science, 28, 1993
131. Mostaghaci, H., Brook, R.J. - J.Br.Ceram.Soc., 82, [5], 1983
132. Al-Allak, H.M., Parry, T.V., Russel, G.J., Woods, J. - J.Mater.Sci., 23, 1988
133. Molokhia, N.H., Isso, M.A., Nasser, S.A. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 67[4], 1984
134. Cahn, J.W. - Acta Metall., 9, 795, 1961
135. Yuan, T.C., Virkar, A.V. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 71[1], 12, 1988
136. Mulder, B.J. - Ceramic Bulletin, vol.49, nr.11, 1970
137. Bast, U., Tomandl, G., Hanke, L. - Silicates Ind., nr.9, 1984
138. Mikkelsen, J.C. - Journal of the Am.Ceram. Soc., vol.63, nr.5-6, mai-iunie, 1980
139. Hsieh, H.L., Fang, T.T. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 73[6], 1990
140. Furukawa, O., Harata, M., Imai, M., Yamashita, Y., Mukaeda, S. - Journal of Materials Science, 26, 1991
141. Packter, A. - Silicates Industriels, nr.7-8, 1985
142. Matsuo, Y., Fujimura, M., Sasaki, H., Nagase, K., Hayakawa, S. - Ceramic Bulletin, vol.47, nr.3, 1968
143. Nicula, Al., Sandru, L. - Studia, Univ. "Babeş-Bolyai", Physica, XXXIV, 2, 1989
144. Drofenik, M. - Journal of the Am.Ceram. Soc., 73[6], 1990
145. Gagea, L., Gorea, M., Mureşan, V. - Sesiunea de comunicări ştiinţifice "CERO 4", sept. 1990, Cluj-Napoca
146. Neitman, S.M. - J.Mat.Sci., 23, 1988
147. Alipiondi, G., Namri, P., Leoni, M., Ceramicaacta, vol. 6, nr. 6, nov-

dec. 1994

148. Sladek, H., L'industrie Ceramique, nr. 789, dec. 1984
149. Morris, V.G., J.Am.Ceram.Soc., 56, 360, 1970
150. Molnar, B.K., Rice, R.W., Cerami Bulletin, vol.52, nr.6, 1990
151. Kobayashi, H., Hososkawa, Y., J.Am.Ceram.Soc., vol.73, nr.6, 1990
152. Xue, W.R., Schultze, W.A., Newnham, R.E., J.Am.Ceram.Soc., vol.73, nr.6, 1990
153. Yamaoka, N., Ceramic Bulletin, vol.65, nr.8, 1986
154. Zaharescu, M., Dinescu, R., Schenauer, C., Mat. de constr., nr.2, 1973
155. Eisa, M.A., Abadir, M.F., Gadalla, A.M., Trans. J. Brit. Ceram. Soc., vol.79, 1980
156. Wichansky, H., Ceramic Bulletin, vol.49, nr.11, 1970
157. Bonsack, P.J., Ceramic Bulletin, vol.50, nr.5, 1971
158. Biswas, D.R., Fulrath, R.M., Trans. And J. Br. Ceram.Soc., vol.79, nr.1, 1980
159. James, A.D., Messer, P.F., Trans. And J. Br. Ceram. Soc., nr.5, 1978
160. Brevet de invenție nr.1463876, 1966
161. Brevet de invenție nr.1581461, 1969
162. Brevet de invenție nr.1580818, 1969
163. Schwarbach, H.J., Siliconf IX, Budapesta, 1967
164. Dixon, G.D., Westervelt, D.C., Ceramic Bulletin, vol.52, nr.6, 1973
165. Tawlik, A., Barakat, M., Interceram, nr.4, 1991
166. Brevet de invenție nr.2439171 (A1), 1978
167. Mukhortov, V.M. ș.a., Zh.Tekh.Fiz., 61, 7, 1981
168. Flerova, S.A., ș.a., Fiz.Tverd.Tela, 23, 9, 1981
169. Brevet de invenție nr.124946, 1981, URSS
170. Ranachowski, J., Electroceram, 1, 133-55, 1981
171. Macarovici, C.Gh., Macarovici, D., Chimia oxizilor dubli, Ed. Acad. RSR, București, 1975

172. Surowiak, Z., Opilski, A., *Mat.Fiz.*, 32, 11-31, 1980
173. Dom, A., Schmitt, H., Mueser, H., *Appl.Fiz.*, 25, 3, 1981
174. Dudkevich, V.P., ș.a, *Phys. Status Solidi A.*, 65, 2, 1981
175. Varaprasad, A.M., ș.a., *Bull. Mater. Sci.*, 3, 1-8, 1981
176. Mecartney, M.L., ș.a., *Electro Microscop.Soc.Am.*, 38, 364-5, 1980
177. Knauer, U., *Phys.Status Solidi A.*, 65, 2, 1981
178. Demozyk, B.G., Rai, R.S., Thomas, G., *J.Am.Ceram.Soc.*, vol.73, nr.3, 1990
179. Ifrim, A., Notingher, P., *Materiale electrotehnice*, Ed. did. și ped., București, 1979
180. Desgardin, G., ș.a., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, vol.64, 4, 1984
181. Haussonne, J.M., ș.a., *L'industrie Ceramique*, nr.782, 4, 1984
182. Haussonne, J.M., *L'industrie Ceramique*, nr.790, 1, 1985
183. Packter, A., *Silicates Industriels*, nr.7-8, 1985
184. Kikuo, W., Toshio, N., Yauhei, I., *Br.Cer.Transactions and Journal*, vol.89, nr.2, 1990
185. Armstrong, R.T., Kavrie, A.Y., Relvac, B., *J.Am.Ceram.Soc.*, nr.73, 3, 1990
186. Varaprasad, A.M., Biswas, A.B., Chakrabarty, D.K., *Bull.Mater.Sci.*, 3(1), 1981
187. Knauer, U., *Phys. Status Solidi A*, 65(2), 1981
188. Danum, A., Schmitt, H., Mueser, H., *Appl.Phys.*, 25(3), 1981
189. Becherescu, D., Gorea, M., Creț, R., *Simpozion Internațional "Știința modernă și energia"*, Cluj-Napoca, 1993
190. Brevet de invenție nr. 9553591, 1981, Japan
191. Lipchinskii, A.G., Malyshev, M.W., Ter Martirosyan, L.T., *Fiz.Tverd.Tele*, 23(7), 1981
192. Langhammer, H.T., Muller, T., *Materials Letters*, vol.26, nr.4-5, 1996
193. Him, J.T., Lec, C.W., *Materials Science and Processing*, vol.A62, nr.2, 1996
194. Becherescu, D., Maria Gorea, Creț, R., Lucia Gagea, *Zilele Academice*

Timișene - Simpozion - Știința și ingineria materialelor oxidice - 22-24 mai 1997, Timișoara

195. Maria Gorea, Becherescu, D., Lucia, Gagea, Cristina Vasile - Sesiunea Anuală de Comunicări Științifice, 29-30 mai 1997, Oradea - Lucrare în curs de publicare în Analele Universității Oradea
196. Ghergari, L., Gorea, M. - Sesiunea de Comunicări a cadrelor didactice și studenților, 30 mai 1997, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca
197. Abelard, P., Guerin, O. - Silicatea Ind., vol. 59, nr.1-2, 1994
198. Blanchard, P., Balestrieri, D., Weber, F., Abelard, P., Silicates Ind., vol.59, nr.1-2, 1994
199. Ghergari, L, Gorea., M. - Studia Univ. Babeș-Bolyai, seria Geologie, nr.1, 1996, Cluj-Napoca