

ANYAGTUDOMÁNY

Ferroelektromos kerámiák II.

Nagy tisztaságú bárium-titanát előállítási lehetőségei, mikroszerkezete és vizsgálata

Rádóczy Tünde – Kovács Kristóf

Veszprémi Egyetem Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszéke

kris@almos.vein.hu

Ferroelectric ceramics II. – Preparation possibilities, microstructure, and testing of high purity barium titanate

Second part of the paper reviews conventional solid state and wet chemical preparation methods of high purity, fine grained barium titanate. Direct synthesis from solution (DSS) as well as low temperature direct synthesis (LTDS) seems to

be a good replacement of the well known oxalate method. Properly controlled DSS and LTDS methods will yield carbonate free compounds under nitrogen atmosphere and can easily accommodate rare earth dopants. The right pilot scale or industrial scale process to produce high quality micro- or nanosized barium titanate powder can be selected based on the preliminary experiments

Kétrészes cikksorozatunk első részében áttekintettük a ferroelektromos kerámiák elméleti alapjait. A második részben a hagyományos és attól eltérő előállítási lehetőségeket, a mikroszerkezetet, valamint az előállított anyagok vizsgálatát tárgyaljuk.

A ferroelektromos bárium-titanát szemcsemérete szorosan összefügg a tömör kerámia permittivitásával. Hagyományos technológiával előállított, durva, 50 μm átlagos kristálméret esetén a relatív permittivitás körülbelül 1000, de ha ugyanez az anyag 5 μm átlagos szemcse-méretű, a permittivitás több mint négyszeresére nő [8]. A jó dielektromos tulajdonságok eléréséhez, mikro- vagy nanokristályos bárium-titanát kerámia előállításához egyrészt finom szemcsés kiindulási anyagok szükségesek, amelyeket extrém finomörlés vagy kémiai lecsapás útján állíthatunk elő. Másrészt olyan adalékanyagokat célszerű alkalmazni, amelyek a tömörre égetés közben gátolják a rendellenes szemcseméret-növekedést, megakadályozzák a nagyméretű kristályok képződését. A finom mikroszerkezet kialakulását az is elősegíti, ha a tömörre égetés időtartama a lehető legrövidebb. Természetesen a BaTiO_3 kerámia tulajdonságait kedvező irányba változtató adalékanyagok minőségét és mennyiségét, valamint a gyártástechnológiai paraméterek célszerű megválasztását olyan kombinációban kell alkalmazni, amely elősegíti a dielektrikum rendeltetésének megfelelő, optimális paraméterek elérését.

Bárium-titanát kerámiák előállítási lehetőségei

A bárium-titanát előállításával már évtizedek óta foglalkoznak, és ennek megfelelően számos módszert találunk a szakirodalomban. A kiindulási anyagok az előállítási módszertől függően változatosak. Ezek közül ismertetünk néhányat.

Az elsősorban ipari léptékű gyártásra használt klasszikus módszer alapja a bárium-karbonát (BaCO_3) és titán-dioxid (TiO_2) **szilárd fázisú reakciója** [1]. A két alapanyagot porcelán golyósmalomban nedvesen őrlik. A szárítás utáni kalcinálás során az alábbi reakció játszódik le:



Ezzel a klasszikus eljárással adalékokat nem tartalmazó, „kémiailag tiszta” ferroelektromos anyagok előállítása lehetséges. A kiindulási anyagokat száraz- vagy nedvesörléssel homogenizálják a szükséges ideig. Az így készült porkeveréket levegőn vagy szárítószekrényben szárítják a víz eltávolozásáig, majd ezt követi az 1100–1150 °C hőmérsékleten végzett kalcinálás. A széles körben alkalmazott módszer hátránya, hogy könnyen szennyeződhet a rendszer. Nehéz elérni a kívánt termék megfelelő kémiai összetételét. A homogén anyagrendszer előállítása nehéz feladat, különösen abban az esetben, ha valamelyik reagens csekély mennyiségben van jelen. A szilárd fázisú reakcióval előállított porok könnyen aggregálódhatnak.

A **nedves kémiai eljárások** alapelve, hogy a kiindulási só-oldatból hidroxid vagy oxalát formájában leválasztják a kívánt összetételű csapadékot. Az így kapott port megfelelő hőmérsékleten kalcinálják, a szerves intermedierek vagy hidroxidok elbomlanak, eltávozik a szén-dioxid és a víz, és kialakul a bárium-titanát. Ezek közül a legkedveltebb az **oxalátos módszer**, amely alapanyaga a titán-tetraklorid (TiCl_4), a bárium-klorid (BaCl_2) és az oxálsav $[(\text{COOH})_2]$. Az eljárás szerint a bárium- és titánionokat tartalmazó oldatkeverékből oxalátos közegben csapadék formájában leválik a bárium-titanil-oxalát [2]. A szűrt és alaposan mosott, majd szárított csapadék a kalcinálás során teljesen átalakul bárium-titanáttá.

Ezek a módszerek nanoméretű bárium-titanát-kristályok előállítására nem alkalmasak, mivel a magas kalcinálási hőmérsékleten a permittivitás szempontjából kedvezőtlen agglomerátumok képződnek. A nanoméretű bárium-titanát előállítására több módszer ismeretes.

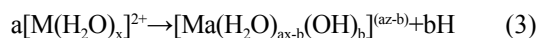
Az angol elnevezés (Direct Synthesis from Solution) rövidítése után DSS néven ismert **oldatból végzett közvetlen szintézis** szerint bárium-hidroxidból $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ és vízből készített alapoldathoz etil-alkoholban oldott tetra-butil-titanátot csepegtetnek [3]. A hőmérséklettől függően különböző méretű szemcsék csapódnak le, például 60 °C-os alapoldat esetén körülbelül 25 nm-es szemcsék. Ez esetben nincs szükség magas hőmérsékletű kalcinálásra, hiszen a reakció végén nem egy köztes terméket, hanem közvetlenül bárium-titanátot kapunk.

A nanoporok előállítására használt másik közismert módszer, a **kis hőmérsékletű közvetlen szintézis** (LTDS, Low Temperature Direct Synthesis) lényege, hogy 80 °C-on a bárium-hidroxid-oldatban is elveszíti a kristályvizét, ezért ezen a hőmérsékleten tömény oldat nyerhető. Ebbe az oldatba titán-tetrakloridot csepegtetve egyetlen lépésben bárium-titanát keletkezik. A reakciót a szén-dioxid kizárása (a bárium-karbonát képződés elkerülése) érdekében N_2 atmoszférában kell végezni.

A közismert **szol-gél eljárás** a hagyományosnál alacsonyabb hőmérsékletű eljárást kínál kerámiák és üvegek előállítására. Alapelve, hogy a fém-oxigén kötéseket, illetve azok prekursoraiként a fém-hidroxid kötéseket oldatfázisban hozzák létre, és gél állítanak elő. A részecskék keletkezésének folyamata minden esetben két egymást követő lépésből áll. Először a prekursor molekulák hidrolízise következik be, majd ezt követően kondenzációs lépések eredményeképpen alakulnak ki a nanoméretű részecskék. Ennek eredményeképpen első lépésben egy stabil kolloid rendszert, azaz szolt állítunk elő. A második lépésben ebből a folyadékból állítunk elő egy, még jelentős folyadékmennyiséget tartalmazó (nedves) gélt. A gélből megfelelő szárítási és hőkezelési eljárásokat alkalmazva alakítjuk ki a végterméket. A szol-gél eljárással előállított porok szemcsemérete kisebb, a reakció hőmérséklete alacsonyabb, jobb a homogenitás, mint a hagyományos eljárással előállított porok esetében.

A **hidrotermális eljárással** melegített sóoldatokból monodiszperz kerámiapor állítható elő. Az eljárás nevének

megfelelően a reakció körülbelül 600 K (327 °C) hőmérsékletet és közel 100 MPa nyomást igényel [5]. Ezen a hőmérsékleten az oldatban bekövetkező gócképződés kémiája, növekedése és a szemcsenövekedés mechanizmusa még nem teljesen ismert. A folyamatban a kationok hidrolízise bázis hiányában a következő egyenlet szerint játszódik le:



ahol z az M fémion töltése,

a , b és x pedig móltört.

A módszer előnye, hogy alacsony hőmérsékleten lehet előállítani oxidkerámiákat. Hátránya, hogy a nanoméretű részecskék eléréséhez híg kationoldatra van szükség. Nagy hőmérsékleten – mint minden más termikus eljárásnál – ebben a rendszerben is bekövetkezik az oldódás és az újrakristályosodás.

A két utóbbi módszer ötvözéséből keletkezett a **szolvo-termál módszer**. Ez az eljárás ötvözi a szol-gél eljárást és a hidrotermális módszert. A többkomponensű oxidporok szintézise esetén a prekursorok általában fém-oxidok, hidroxidok és gélporok. Ezek közül a gélporok származtathatók fém alkoxidokból is, amelyek szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten kristályos oxiddá alakíthatók.

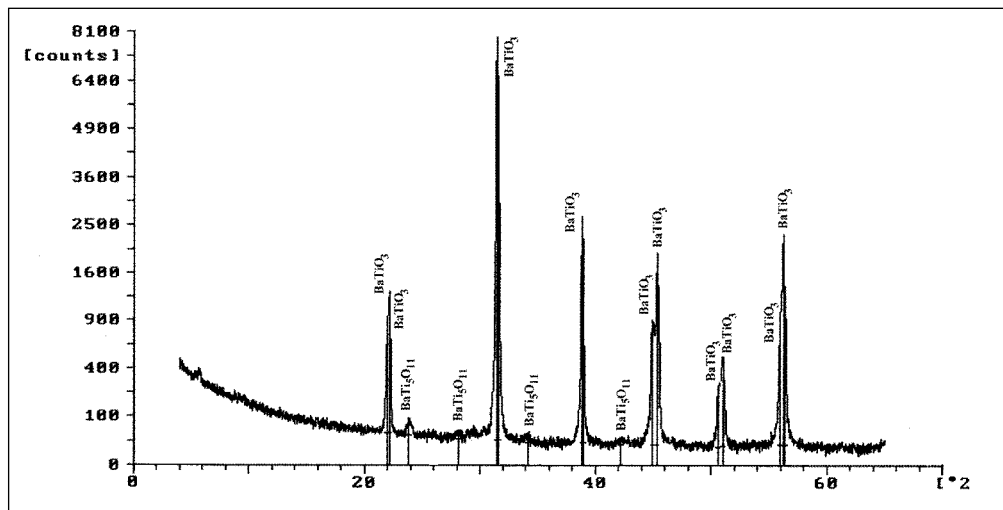
Az alkalmazott eljárástól függően a tömör bárium-titanát kerámia előállítása formázással (sajtolás, fröccsöntés, réteghúzás stb.) és 1300–1400 °C hőmérsékleten legalább egyórás hőntartással végzett szintereléssel zárul.

Bárium-titanát előállítása különböző módszerekkel

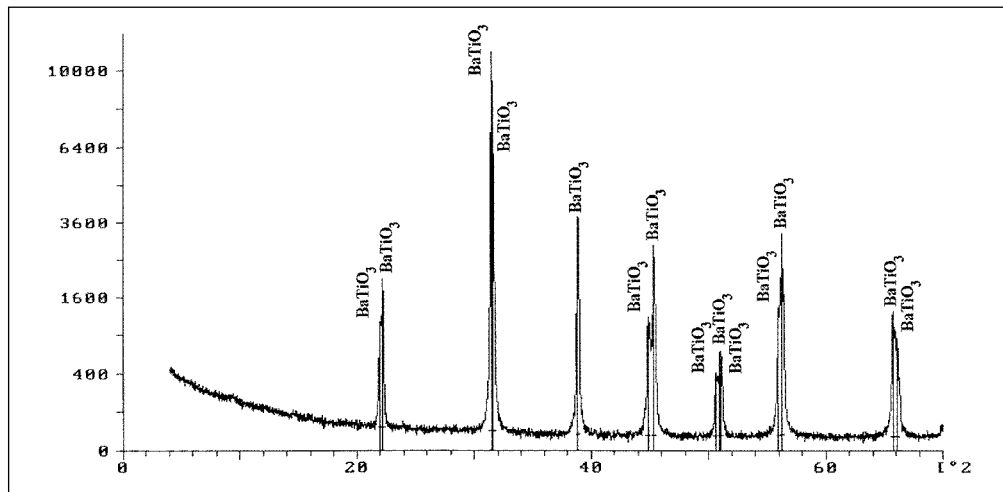
Kísérleteink során a bárium-titanát porokat mind **szilárd fázisú reakcióval**, mind **nedves kémiai eljárásokkal** előállítottuk.

Első lépésként az iparban is elterjedten használt szilárd fázisú reakciót próbáltuk ki, melynek során titán-dioxid (TiO_2 , a. lt. minőségű, Reanal) és bárium-karbonát (BaCO_3 , a. lt. minőségű, Reanal) azonos molarányú keverékét porcelán golyósmalomban 12 órán keresztül őrlöttük. A malomban a kiindulási anyagok (TiO_2 , BaCO_3), a desztillált víz és a golyók tömegének az aránya 1 : 1 : 1 volt. Őrlés után a keletkezett keveréket 105 °C-on szárítószekrényben szárítottuk a víz teljes eltávozásáig, majd 1000 °C-on 1 órán keresztül levegőn kalcináltuk, így kristályszerkezetileg tiszta bárium-titanátot kaptunk.

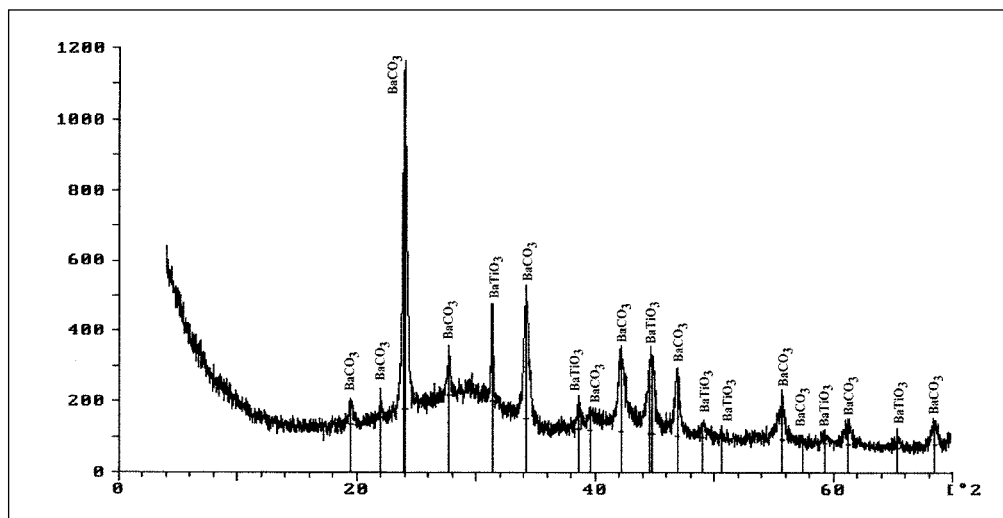
A legelterjedtebb **nedves kémiai eljárás** alapanyaga a titán-tetraklorid (TiCl_4), bárium-klorid (BaCl_2) és oxálsav $[(\text{COOH})_2]$. Első lépésként a titán-tetrakloridot hígítottuk desztillált vízben körülbelül 4 °C-on, folyamatos keverés mellett. Ezzel egy időben megfelelő mennyiségű bárium-kloridot feloldottuk, majd a két oldatot alaposan összekevertük. A keveréket cseppenként adtuk forró (70–80 °C) oxálsavoldatba. A szűrt, majd 105 °C-on szárított csapadék tiszta bárium-titanil-oxalát, ami már 550–700 °C között teljesen átalakul bárium-titanáttá, bár a jól kristályosodott



1. ábra. Szilárd fázisú reakcióval előállított bárium-titanát röntgendiffrakciós felvétele
X-ray diffraction pattern of barium titanate manufactured by solid state reaction



2. ábra. Nedves kémiai eljárással előállított bárium-titanát röntgendiffrakciós felvétele
X-ray diffraction pattern of barium titanate manufactured by wet chemical process



3. ábra. DSS módszerrel előállított bárium-titanát röntgendiffrakciós felvétele
X-ray diffraction pattern of barium titanate manufactured by DSS process

perovszkit szerkezet magasabb hőmérsékletet, például 1000 °C-ot igényel.

A perovszkit kristályszerkezet könnyen befogad más ionokat, ami jelentősen befolyásolja a dielektromos tulajdonságokat. A bárium-titanát kristályrácsban a Ba²⁺ iont célszerű 3 vegyértékű ritkaföldfém-kationnal helyettesíteni, ekkor n-típusú vezetés jön létre. Ugyanez a hatás érhető el, ha a Ti⁴⁺ iont 5 vagy 6 vegyértékű kation helyettesíti.

A ritkaföldfémekkel adalékolt bárium-titanátokat az előbb leírt nedves kémiai módszerrel állítottuk elő, mert csak így érhető el a szükséges homogenizáció. Ez esetben a kiindulási anyagokhoz vízoldható praezodímium-, cérium- és ittriumsókat (kloridokat) kevertünk a bárium- és titán-klorid-oldat keverékéhez, majd ezt a három kationt tartalmazó keveréket csepegtettük a forró oxálsavba [6]. A szűrt és 105 °C-on szárított csapadékot különböző hőmérsékleteken kalcináltuk 800–1000 °C között egyórás hőntartással, gyors, illetve lassú hűtést alkalmazva.

Nanoméretű bárium-titanát-kristályok előállítására a **DSS módszert** próbáltuk ki. Ennek során kiindulási anyagként bárium-hidroxidot és teta-butil-orto-titanátot használtunk azonos molarányban. Első lépésként a bárium-hidroxidot oldottuk, igyekezve elkerülni a karbonátosodást (a bárium-hidroxid erősen hajlamos a karbonátosodásra, a levegő szén-dioxid-tartalmát is megköti, ezért nehéz karbonátmentes terméket előállítani). Ezzel egy időben a tetra-butil-orto-titanátot abszolút etil-alkoholban oldottuk, és ezt csepegtettük a bárium-hidroxid vizes oldatához. A reakciót 40 °C-on végeztük. A szűrt, majd 24 órán át 60 °C-on szárított csapadék bárium-titanát.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Az előállított anyagok tisztaságát, illetve a ritkaföldfémek beépülését a perovszkit rácsba röntgendiffrakciós vizsgálatokkal ellenőriztük. A kalcinálási hőmérséklettől, illetve a hűtési sebességtől függetlenül minden esetben jól kristályosodott perovszkit szerkezetet kaptunk. A *d* értékek eltolódása bizonyítja, hogy a ritkaföldfémek beépültek a rácsba [6].

A szilárd fázisú reakcióval előállított mintáknál minden esetben a bárium-titanáton kívül megjelent más bárium-titán vegyület is. Az *1. ábrán* látható diffraktogramon a jelölt reflexiók a bárium-titanát reflexiói az ASTM 5-626 kártya szerint, míg a többi reflexió BaTi₅O₁₁ terméké.

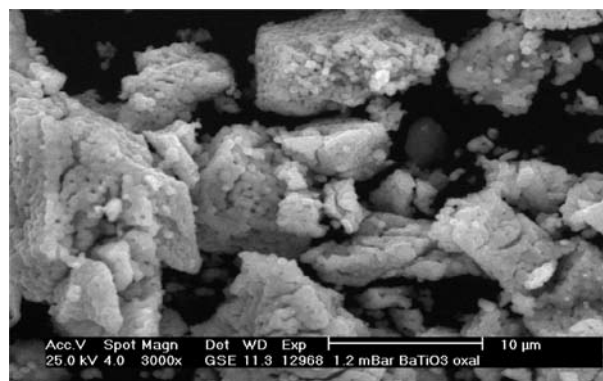
A vártak megfelelően a szilárd fázisú reakcióval nem sikerült olyan tisztaságú anyagot előállítani, mint a nedves kémiai módszerrel. A nedves kémiai módszerrel előállított minták esetében a kalcinálási hőmérséklettől függetlenül csak egy fázist, a bárium-titanátot azonosítottuk a röntgenfelvételeken (*2. ábra*).

A DSS módszerrel előállított minta röntgendiffrakciós felvétele az alacsony hőmérsékleten való előállításnak köszönhetően már kevésbé jól kristályosodott perovszkit szerkezetre utal. A minta tisztasága sem megfelelő. A fő

fázis a mintában a bárium-karbonát (*3. ábra*). A nagyfokú karbonátosodási hajlam miatt ez elkerülhetetlen. Mivel a minta tisztasága nem megfelelő számunkra, a továbbiakban nem használtuk kísérleteinkhez. A későbbiekben még kisebb változtatásokkal és nitrogén védőgáz-atmoszférában megismételjük a kísérletet.

Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A tiszta bárium-titanát pásztázó elektronmikroszkópos felvételein jól látható nagy agglomerátumok (10–100 μm) 1 μm-nél kisebb egyedi szemcsékből épülnek fel (*4. ábra*). Ez a szemcseméret a dielektromos tulajdonságok szempontjából ideális.



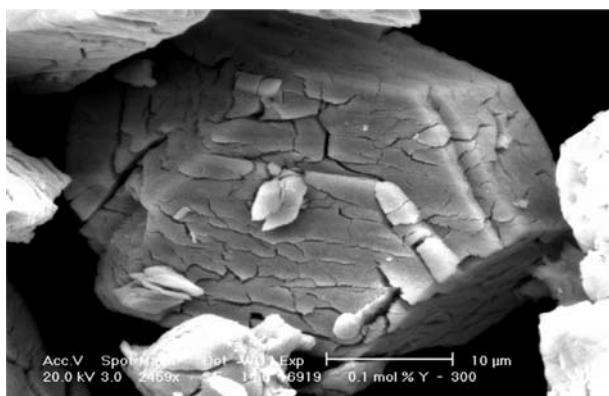
4. ábra. A tiszta BaTiO₃ pásztázó elektronmikroszkópos felvétele
SEM micrograph of pure BaTiO₃

Az egyedi szemcsék mérete az előállítási körülményektől alig függ. Lassú hűtést alkalmazva a nanoméretű szemcséknek van elég idejük arra, hogy megnőjenek, az agglomerátumok mérete 10–100 μm (*5a ábra*). A lassú hűtés következtében jól látható, jellemző alakú kristályformákban agglomerálódnak az egyedi szemcsék. Gyors hűtést alkalmazva még mindig megfigyelhető az agglomeráció, de az agglomerátumok mérete is kisebb, 10–50 μm (*5b ábra*). Az agglomerátumokon látható, hogy nanoméretű szemcsékből állnak. A gyors hűtés többé-kevésbé megőrzi az egyedi nanoszemcsék eredeti méretét.

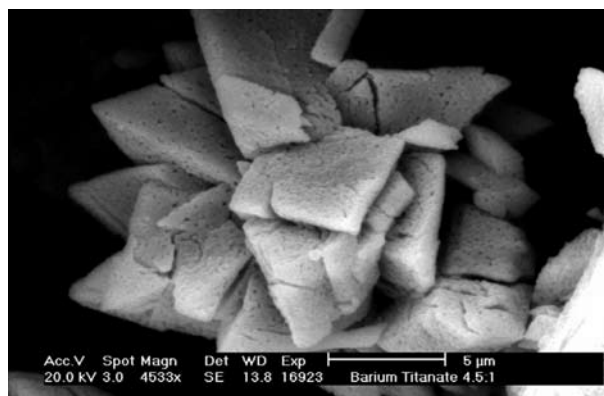
Kerámia próbatetek készítése

A porokból szárazsajtolással, 135 MPa nyomással pasztillákat készítettünk. A pasztillákat 1360 °C hőmérsékleten háromórás hőntartással szintereltük. Minden esetben tömör, kis porozitású kerámiát kaptunk. A kerámiák testsűrűségét és valódi sűrűségét mértük. Ezen adatok ismeretében a kerámiák porozitása és egyéb fizikai tulajdonságai kiszámíthatók (*1 táblázat*).

A pásztázó elektronmikroszkópos képeken látható csekély porozitás összhangban van a mért porozitással, illetve testsűrűséggel. A szinterelés következtében a rendellenes szemcsenövekedés, valamint a doménszerkezet a megfelelően előkészített mintákon megfigyelhető (*6. ábra*).



5a ábra. Lassú hűtést alkalmazva jellemző alakú kristályformákban agglomerálódnak az egyedi szemcsék
Individual particles agglomerate into characteristically shaped crystals

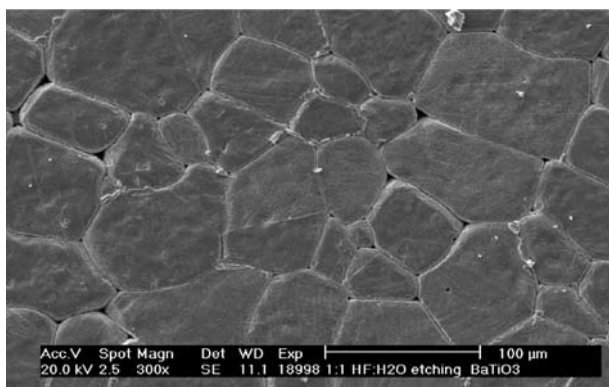


5b ábra. Gyors hűtést alkalmazva még mindig megfigyelhető az agglomeráció, de az agglomerátumok mérete kisebb
Agglomeration still exists after rapid cooling, but the agglomerates are smaller.

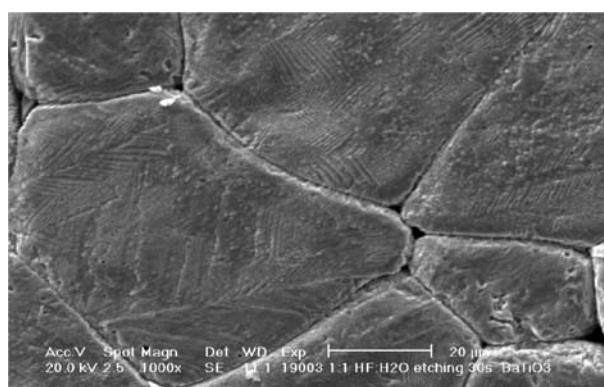
1. táblázat

BaTiO₃ kerámiák fizikai tulajdonságai
Physical properties of BaTiO₃ ceramics

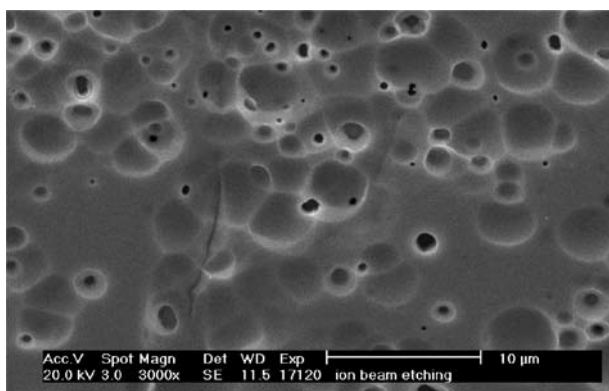
Minta	Sűrűség, ρ, g/cm ₃	Testsűrűség, ρ _t , g/cm ₃	Vízfelvétel, %	Látszólagos porozitás, P _L	Valódi porozitás, P _V	Zárt porozitás, P _Z
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	5,7998	5,65	0,26	1,47%	2,58%	1,11%
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	5,748	5,59	0,3	1,68%	2,75%	1,07%



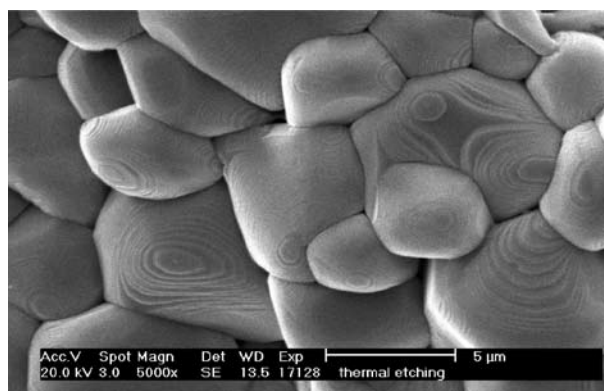
Rendellenes kristálynövekedés 1:1 HF:H₂O maratás után



Doménszerkezet 1:1 HF:H₂O maratás után



Ionmaratás utáni roncsolt felület



Hőmaratás hatására kialakult kristálynövekedési síkok

6. ábra. Különböző módszerekkel előkészített bárium-titanát kerámiák pásztázó elektronmikroszkópos felvételei
SEM micrographs of barium titanate ceramics obtained by various specimen preparation methods

Egy ferroelektromos kristály orientált mezőkből, úgynevezett doménekből áll. A kialakuló domének nagysága nagymértékben függ az anyag tisztaságától. Minél nagyobb a szennyeződés, annál kisebbek, tagoltabbak a domének. Az egymással érintkező doménekből a polarizáció iránya megközelítőleg egymásra merőleges, ikerképződés figyelhető meg. Az egyes domének közti átmeneti területen az elemi cellák deformálódnak. A doménszerkezet láthatóvá tételéhez a mintákat megfelelően elő kell készíteni. Az előkészítéshez három módszert próbáltunk ki: az ionsugaras, a hő- és a kémiai maratást [7]. Mindegyik technika feltétele, hogy a kerámiák felülete sima legyen, ezért a mintákat 0,5 µm szemcseméretű gyémántpasztával políroztuk.

Az **ionsugaras maratást** a transzmissziós elektronmikroszkópos minta-előkészítésben elterjedten használt ionsugaras vékonyítóberendezésben végeztük argonionokkal. Maratás során az ionsugár beesési szögét 10° és 90° között változtattuk. A várakozással ellentétben nem hozta meg a kívánt eredményt. Ha nagy szögben érte az ionsugár a minta felületét, akkor az nagymértékben roncsolódott, az ionsugár lyukakat mart a felületbe. Jobb eredményt akkor értünk el, amikor csak súrolta a minta felületét az ionsugár. A doménszerkezet ez esetben láthatóvá vált, de a felület még így is eléggé roncsolódott.

A **hőmaratást** a szinterelési hőmérséklet 90%-án, azaz 1220 °C-on végeztük úgy, hogy a polírozott mintákat ezen a hőmérsékleten hőkezeltük 1 órán keresztül.

Minden esetben azt tapasztaltuk, hogy a doménszerkezet rejtve maradt, helyette új kristálynövekedési síkok jelentek meg, valamint a rendellenes szemcseméret-növekedés is jól megfigyelhető volt.

A **kémiai maratást** 1:1 és 2:1 HF:H₂O elegyével végeztük 15 másodpercig. Azt tapasztaltuk, hogy a doménszerkezet minden esetben láthatóvá vált, de a töményebb savval végzett maratás eredményeként a felület roncsolódott, túlmaródott az anyag, lyukak keletkeztek a sima, egyenletes felületen. A maratás után természetesen ultrahangos fürdőben tisztítottuk a mintákat, hogy a maratási melléktermékeket eltávolítsuk a felületről.

A három maratási technika közül a kémiai maratás bizonyult a legalkalmasabbnak a doménszerkezet vizsgálatára.

Elektromos tulajdonságok

A kerámia próbatestekből kondenzátorokat készítettünk, ezüsthétfestéket vittünk fel a kerámia két oldalára. Mind a dielektromos állandót (permittivitás), mind a dielektromos veszteséget mértük szobahőmérsékleten, 1 kHz és 1 MHz frekvenciákon. Azt tapasztaltuk, hogy a dielektromos veszteség minden esetben 10⁻³ alatt maradt. Az 1 kHz–1 MHz tartományban a permittivitás majdnem független a frekvenciától.

A **permittivitás** meghatározásához először a kondenzátorok (pasztillák) kapacitását kell megmérni, majd a következő egyenlet alapján számítható ki a permittivitás:

$$\varepsilon = 14,4 \cdot c \cdot \frac{x}{d^2} \quad (4)$$

ahol c a kapacitás, pF;

x a kondenzátor vastagsága, mm;

d a kondenzátor átmérője, mm.

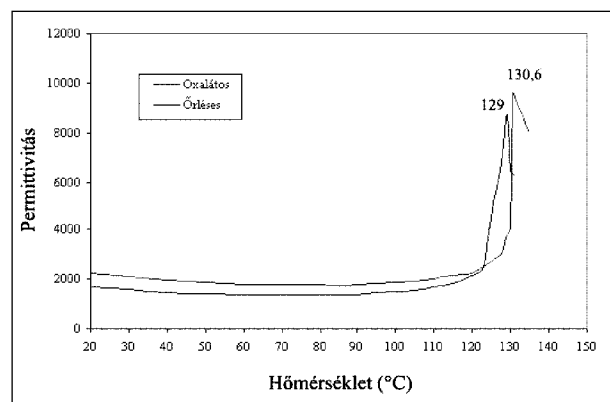
A mérést HEWLETT PACKARD 4278A 1 kHz/1 MHz kapacitásmérővel végeztük szobahőmérsékleten. A bárium-titanát permittivitásának irodalmi értéke 1600–1800 között változik. A mérés során mi is ezeken a határokon belüli értékeket kaptunk (2. táblázat). A nedves kémiai módszerrel előállított kerámiák permittivitása nagyobb, ami a finomabb szemcseméretnek köszönhető, illetve annak, hogy a szilárd fázisú reakcióval előállított bárium-titanát más bárium és titán vegyületeket is tartalmaz (BaTi₅O₁₁).

2. táblázat

A permittivitás értékei
Dielectric constants

Minta	ε
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	1773
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	1682

Vizsgáltuk a permittivitás hőmérsékletfüggését is. A mérés célja a Curie-pont meghatározása volt, ahol a permittivitás értéke maximumot mutat. A mérést 20–135 °C hőmérséklet-tartományban végeztük (7. ábra).



7. ábra. A permittivitás hőmérsékletfüggése
Permittivity vs temperature

A hőmérséklet emelkedésével a kapacitás és ezáltal a permittivitás is kezdetben lassan csökkent. A nedves kémiai (oxalátos) módszerrel előállított minta permittivitásértéke csaknem a teljes hőmérsékleti tartományban nagyobb, mint a szilárd fázisú reakcióval előállított minta. Ez az eredmény teljesen összhangban van a szemcseméret-analízis eredményével (minél kisebbek az egyedi szemcsék, annál nagyobb a permittivitás). A Curie-pontok hőmérsékletei nagyon közel vannak egymáshoz. Az irodalmi értékek eltérőek, 120–130 °C között mozognak. A szennyezések befolyásolhatják a Curie-pont hőmérsékletét (3. táblázat).

A permittivitás értéke szilárd anyagok esetén általában

nő a hőmérséklettel, mivel a növekvő hőmérséklet a szerkezet fellazításával elősegíti az orientációt. A mintáknál a Curie-hőmérséklet felett az anyag permittivitása meredeken csökken, mert megszűnik a ferroelektromos anyag spontán polarizációja, a Ti^{4+} ion a központi pozícióba kerül.

3. táblázat

A Curie-pont hőmérséklete és a hozzá tartozó permittivitásértékek
Temperature of Curie point and respective dielectric constants

Minta	Curie-pont, °C	Permittivitás
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	130,6	9618
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	129	8693

A permittivitás frekvenciafüggését 1 kHz és 1 MHz frekvenciákon mértük szobahőmérsékleten. A frekvencia növelésével a permittivitás kismértékben csökken (4. táblázat).

4. táblázat

A permittivitás frekvenciafüggése
Frequency dependence of dielectric constant

Minta	ϵ , 1 kHz	ϵ , 1 MHz
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	1773	1643
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	1682	1546

Váltakozó villamos térben az anyag a két ellentétes irányú polarizációs állapot között folyamatosan átpolarizálódik, és ez energiavesztéssel jár. A kondenzátorok dielektromos vesztesége csökkenti a fáziseltolódást a kondenzátor feszültsége és árama között, a csökkenésnek megfelelő szöget, illetve annak tangensét (veszteségi szög, illetve veszteségi tényező) tekintjük a dielektromos veszteség mérőszámának, jelölése: δ , illetve $\text{tg } \delta$. A szilárd fázisú reakcióval előállított bárium-titanát veszteségi tényezője kisebb (5. táblázat). Ipari szempontból azok a dielektrikumok használhatók fel, amelyek veszteségi tényezője $400 \cdot 10^{-4}$ értéknel kisebb.

5. táblázat

A dielektromos veszteségi tényező értékei
Dielectric loss values

Minta	$\text{tg } \delta$
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	$268 \cdot 10^{-4}$
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	$179 \cdot 10^{-4}$

A hőmérséklet növekedésével a $\text{tg } \delta$ nőhet, csökkenhet, és helyi maximuma is lehet a polarizáció (a dielektromos veszteségek egyik forrása) következtében. A veszteségek másik forrása az elektromos vezetés, emiatt viszont növekvő hőmérséklettel a $\text{tg } \delta$ is egyértelműen nő. Mivel mindkettő jelen van, a veszteségi tényező a két hatás eredőjének megfelelően változik.

A $\text{tg } \delta$ az egy periódusra eső veszteséget jellemzi, ezért csak polarizációs eredetű veszteségek esetén, azokon a frekvenciatartományokon, amelyeken ϵ közel állandó,

általában kicsi és nem változik. Azokon a tartományokon pedig, ahol a permittivitás csökken, a frekvencia függvényében helyi maximumot mutat. A tisztán vezetési eredetű veszteség nem függ a frekvenciától. Ha mindkét veszteség fellép, a $\text{tg } \delta$ frekvenciafüggése aszerint alakul, hogy a polarizációs és vezetési eredetű veszteségek milyen arányban vannak egymással (6. táblázat).

6. táblázat

A veszteségi tényező különböző frekvenciákon (1 kHz, 1 MHz)
Dielectric loss at various frequencies

Összetétel	$\text{tg } \delta$, 1 kHz	$\text{tg } \delta$, 1 MHz
BaTiO ₃ (nedves kémiai)	$268 \cdot 10^{-4}$	$42 \cdot 10^{-4}$
BaTiO ₃ (szilárd fázisú)	$179 \cdot 10^{-4}$	$138 \cdot 10^{-4}$

Összefoglalás

A nagy tisztaságú, finom szemcsés bárium-titanát előállítására ismert nedves kémiai eljárások közül leginkább elterjedt oxalátos módszer felváltására jó megoldásnak ígérkezik az oldatból végzett közvetlen szintézis és a kis hőmérsékletű közvetlen szintézis. Ezek a módszerek megfelelő gondossággal, nitrogén védőgáz-atmoszféra alkalmazásával karbonátmentes terméket eredményezhetnek, és jól kombinálhatók a ritkaföldfém adalékokkal. Az előkísérletek alapján nagy biztonsággal kiválasztható az a nedves kémiai eljárás, amellyel egyenletes minőségű, mikro- vagy nanoszemcsés bárium-titanát állítható elő akár félüzemi vagy üzemi léptékben is. A közeljövő kutatásai minden bizonnyal megnyugtató választ adnak a ritkaföldfém adalékok beépülésének helyével kapcsolatos vitákra, és hozzájárulnak a ferroelektromos bárium-titanát-alapú kerámiarendszerek alkalmazási lehetőségeinek bővítéséhez.

Felhasznált irodalom

- [1] Budnikov – Ginszting: Szilárd fázisú reakciók. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
- [2] Kukada, K. – Iizumi, K. – Sasaki, K.: Preparation of Stochiometric Barium Titanate Oxalate Tetrahydrate, J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 61 [11] p. 1238 (1982).
- [3] Qi, J. – Li, L. – Wang, Y. – Gu, i Zh.: Preparation of nanoscaled BaTiO₃ powders by DSS method near room temperature under normal pressure, J. Crystal Growth 260, August (2003) p. 551–556.
- [4] Wada, S. – Tsurumi, T. – Chikamori, H. – Noma, T. – Suzuki T.: Preparation of nm-sized BaTiO₃ crystallites by a LTDS method using a highly concentrated aqueous solution, J. Crystal Growth Volume 229, Issues 1-4, July (2001) p. 443–449.
- [5] Pinceloup, P. – Courtois, C. – Leriche, A. – Thierry, B.: Hydrothermal Synthesis of Nanometer-Sized Barium Titanate Powders, J. Amer. Ceram. Soc. 82 (11) p. 3049–56 (1999).
- [6] Radozzy T. – Kovacs, K.: Incorporation of Rare Earth Dopants into the Perovskite Lattice of BaTiO₃, IX. ECERS, Portorož, Slovenia, 19-23 June (2005).
- [7] Radozzy T. – Kovacs, K.: SEM Study of Domain Structure of BaTiO₃ Ceramics, 7. Multinational Congress on Microscopy, Portorož, Slovenia, 26-30 June (2005) p. 295–296.
- [8] Tamás, F. (szerk): Szilikátipari kézikönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.