

Особенности диэлектрической поляризации рутила, получаемого окислительным конструированием тонкостенной керамики

**С. В. Шевцов, А. П. Стецовский, Н. А. Аладьев, Л. И. Шворнева,
К. А. Шашкеев, К. А. Солнцев**

В ОКТК-рутиле в области частот ниже 10^6 Гц обнаружена диэлектрическая релаксационная поляризация, обусловленная тепловой подвижностью ионов кислорода. Эти ионы находятся в межкристаллитном и межзеренном пространствах структуры оксида и практически не взаимодействуют с кристаллической решеткой рутила. Наполнение этого пространства атомами или ионами кислорода и титана является следствием диффузионных процессов, обеспечивающих синтез оксида.

Введение

В работе [1] сообщалось о новом подходе к получению керамических материалов – оксидов металлов в высшей степени окисления: окислительном конструировании тонкостенной керамики (ОКТК). В работах [2, 3] показана возможность получения ОКТК образцов рутила (далее в тексте ОКТК-рутила) в виде дисков диаметром 40–60 мм и толщиной до 5 мм. Механизм формирования пространственной структуры ОКТК-рутила можно представить следующим образом. В начальный момент окисления на поверхности металла реализуется множество центров зародышеобразования, из которых впоследствии формируются наноразмерные зерна рутила, постепенно спекающиеся в сплошной слой оксида на поверхности окисляющейся металлической преформы. В дальнейшем наращивание толщины образовавшегося керамического материала происходит в обе стороны от первоначальной поверхности преформы. При этом синтез оксида осуществляется на границах раздела “металл–оксид” и “оксид – воздух”, куда реагирующие компоненты (атомы титана и кислорода) поступают в течение всего процесса ОКТК в результате встречной диффузии через сформировавшийся слой рутила. Оказалось, что столь необычный механизм обра-

зования ОКТК-рутила, существенно отличающийся от механизма формирования структуры рутила, получаемого по традиционной технологии [4], приводит к заметным изменениям его свойств [5, 6]. В связи с этим мы посчитали целесообразным продолжить изучение ОКТК-рутила, в частности, исследовать его диэлектрические свойства, поскольку одной из важных областей практического использования рутила — его применение в качестве основного компонента конденсаторной керамики.

Экспериментальная часть

Объекты исследования — два образца ОКТК-рутила, синтезированные в условиях прямого окисления титановых преформ в виде дисков диаметром 36 и толщиной 40 мм в атмосфере воздуха при температуре 875°C . Методика получения образцов и использованная при этом аппаратура подробно описаны в работе [2]. На рис. 1 приведена кинетика поглощения преформами кислорода из воздуха в процессах ОКТК. Так как синтезирующийся в процессах ОКТК оксид представляет собой диоксид титана TiO_2 в модификации рутила [6], зависимость на рис. 1 по существу отражает процесс образования ОКТК-рутила. Из рис. 1 видно, что этот процесс достаточно отчетливо разделяется на три этапа. На

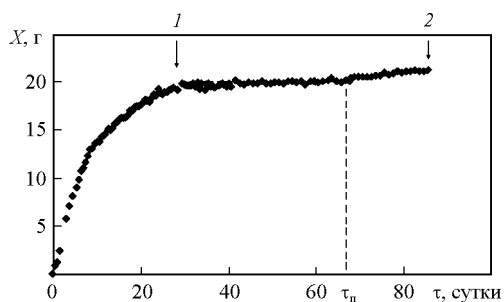


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода титановыми преформами в процессах образования ОКТК-рутила при 875°С (стрелками 1 и 2 отмечены моменты окончания окисления преформ образцов 1 и 2, соответственно).

первом экспоненциальном этапе в течение 30 – 35 суток происходит активное образование оксида с постепенно замедляющейся скоростью. На втором этапе, длящемся примерно 25 суток, образование оксида практически прекращается, а затем в момент τ_n вновь возобновляется и продолжается с постоянной скоростью до прекращения термостатирования преформы. Образец 1 был получен при нагревании преформы в течение 37 суток ($\tau < \tau_n$), то есть на протяжении экспоненциального этапа ОКТК. Образец 2 получен при окислении преформы в течение 85 суток, то есть на этапе ОКТК, характеризующемся достаточно продолжительным временем (примерно 20 суток) протекания “линейного” этапа кинетики ОКТК ($\tau > \tau_n$).

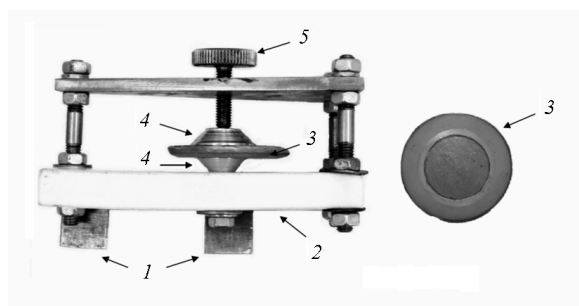


Рис. 2. Ячейка для измерения диэлектрических свойств образцов ОКТК-рутила. 1 – контакты для подключения ячейки к устройствам присоединительных приборов Е7-12 и Е7-14; 2 – плата из фторопласта; 3 – исследуемый образец (вид со стороны высокопотенциального электрода); 4 – контакты-зажимы образца; 5 – нажимной винт.

В результате прошедших процессов ОКТК были получены две заготовки образцов рутила в виде пластин толщиной 3,3 – 3,5 мм. Для исследования диэлектрических свойств заготовки образцов ОКТК-рутила были обработаны на алмазном круге с размером зерна 20 мкм до удаления неровностей и получения гладкой поверхности. Измерения диэлектрической проницаемости ϵ_1 и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ проводили по стандартной методике [7] на образцах в виде дисков диаметром 36 и толщиной 3 мм. Измерительными электродами служили нанесённые кистью слои коллоидно-углеродистого раствора марки ГО-3 (ТУ 16-538.317-77).

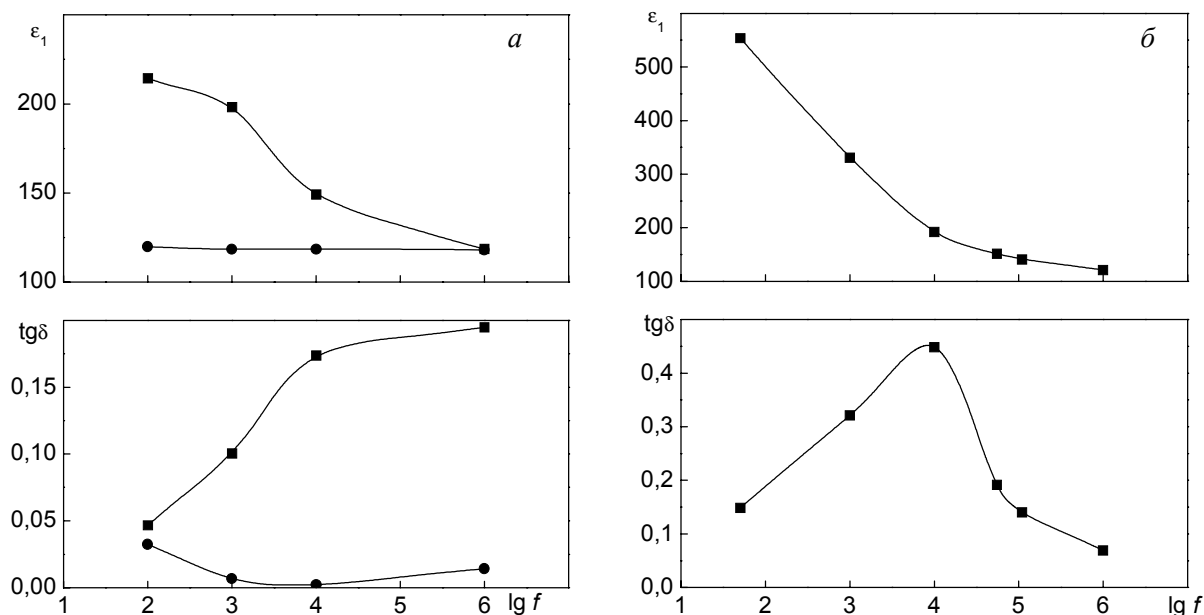


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_1) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) образцов 1 и 2 ОКТК-рутила (а) и рутила (б), содержащего 1,2% ВаО [9].

Низкопотенциальный электрод наносили на всю поверхность одной стороны испытуемого образца, а высокопотенциальный — на поверхность другой стороны с использованием металлического графариета, благодаря чему диаметр этого электрода сохранялся постоянным (15 мм) и воспроизводился с погрешностью, не превышавшей 0,1 мм. После нанесения электродов образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение суток до полного удаления остатков растворителя.

Измерения диэлектрических свойств выполняли в интервале частот $10^2 - 10^6$ Гц с использованием отечественных мостов Шерринга марки Е7-12 и Е7-14. Конструкция использованной измерительной

ячейки и вид образца приведены на рис. 2. Результаты измерений диэлектрических свойств полученных образцов ОКТК-рутила представлены на рис. 3.

После измерений диэлектрических свойств образцов обе пластины 3 (рис. 2) были переломлены примерно на одной трети диаметра и на свежесформованных сколах проведены измерения элементного состава вблизи поверхностей и в средней части сечения. Элементный состав (определение содержания атомов кислорода и титана) исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки LEO 1420 фирмы Zeiss, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 фирмы "OXFORD Instruments" (Великобритания). В качестве токопроводящего покрытия использовалось золото, нанесенное методом катодного распыления. Результаты этих исследований представлены на рис. 5. На рис. 6 приведена электронная микрофотография поверхности скола срединной области образца 1.

На рис. 4 и 5 также представлены результаты исследований фазового состава и структуры образ-

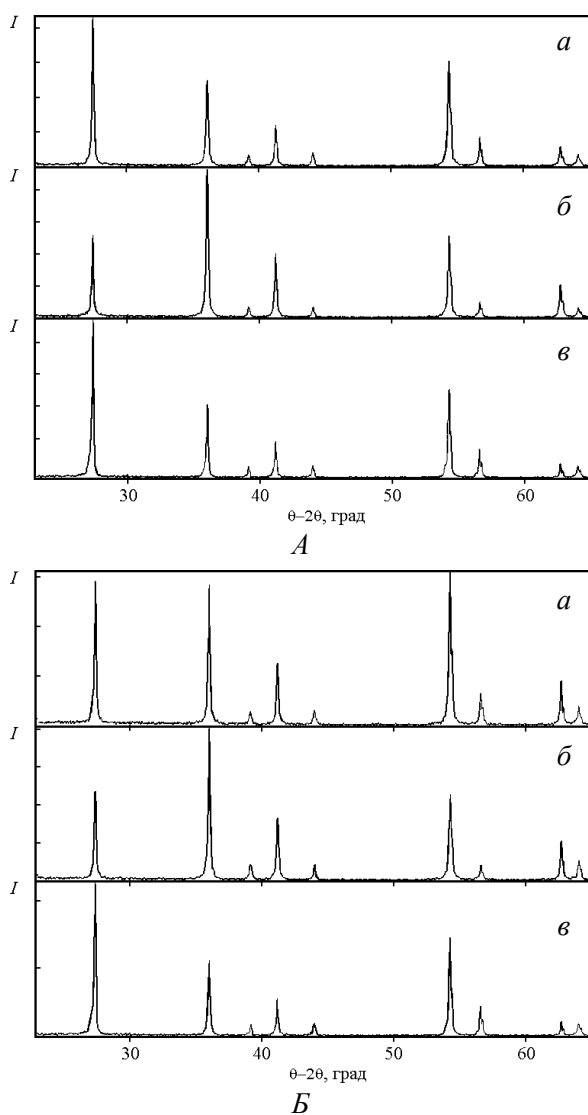


Рис. 4. Дифрактограммы образцов 1 (А) и 2 (Б), снятые с поверхностей оксида в областях, граничащих с кислородом (а), металлом (б), и образца в порошкообразной форме (в).

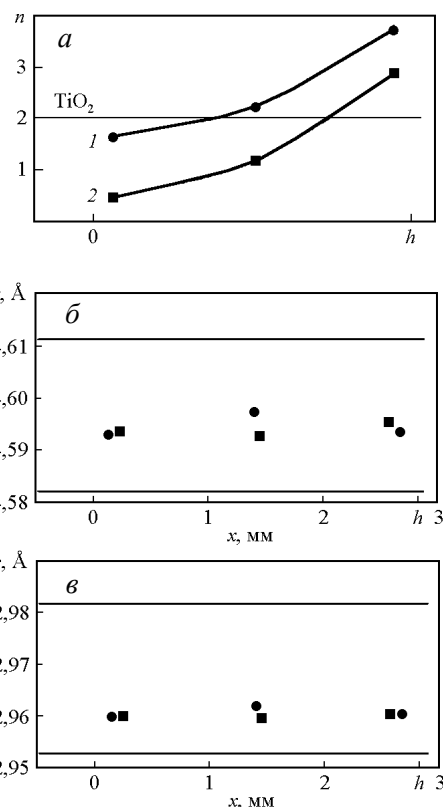


Рис. 5. Изменения состава рутила (n) по толщине образцов 1 и 2 (а) и параметров кристаллической решетки (б). Ноль по шкале абсцисс соответствует границе раздела "металл – оксид", h — толщина оксидного слоя, горизонтальные линии показывают предел изменения параметров элементарной ячейки рутила.

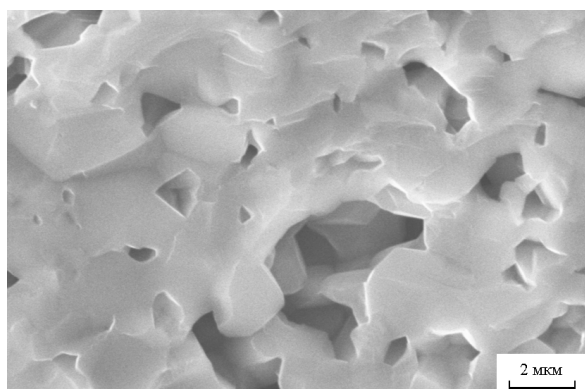


Рис. 6. Микрофотография поверхности скола образца 1.

цов 1 и 2. Для этого из пластин образцов были вырезаны заготовки в форме квадрата со стороной 10 мм, что позволило закреплять их в держателе дифрактометра и получать рентгенограммы с поверхности исследуемого образца. Вначале были сняты дифрактограммы исходных необработанных поверхностей, после чего описанным выше способом верхние слои сошлифовывали на контролируемую микрометрическими измерениями величину и производили съемку дифрактограмм с вновь образованных поверхностей. Дополнительно были изготовлены порошкообразные формы исследуемых материалов. Расположение поверхности исследуемых монокристаллических образцов по отношению к рентгеновскому пучку в ходе исследований не изменялось.

Таким образом, были получены сведения о фазовом составе и параметрах элементарной кристаллической ячейки образцов на поверхностях и вблизи средней части толщины. Фазовый состав исследовали с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы "Shimadzu" в интервале углов 2θ – 65° с использованием трубки $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Идентификацию фазового состава выполняли с использованием стандартного программного обеспечения и банка JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов).

Результаты и их обсуждение

Рутил — типичный представитель твердых кристаллических веществ с ионной структурой. Диэлектрическая поляризация таких веществ складывается из электронной поляризации и поляризации ионного смещения. Это, по определению, предполагает следующие особенности диэлектрического поведения таких веществ. Во-первых, независимость диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля в интервале значений

от 0 до $10^{10} - 10^{11}$ Гц. Во-вторых, практическое отсутствие в этом частотном диапазоне диэлектрических потерь, уровень которых определяется лишь наличием примесей [7]. В соответствии с этим поликристаллический рутил, полученный по традиционной технологии, характеризуется постоянным значением диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 = 100$ и величиной тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = (5 - 25) \cdot 10^{-4}$ [8]. Именно благодаря таким свойствам керамические материалы на основе рутила широко используются в электротехнической и электронной промышленности в качестве конденсаторной керамики, характеризующейся высокой диэлектрической проницаемостью и очень низким уровнем диэлектрических потерь. Результаты измерений, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что диэлектрические свойства образцов ОКТК-рутила существенно отличаются от диэлектрических свойств рутила, полученного по традиционной технологии. Эти отличия, в первую очередь, заключаются в очень сильной зависимости величин ϵ_1 и $\text{tg}\delta$ от частоты и свидетельствуют о принципиальных различиях в механизмах диэлектрической поляризации, наблюдаемых в традиционном и ОКТК-рутиле. Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, дают основание утверждать, что в ОКТК-рутиле, наряду с поляризацией упругого смещения, имеет место принципиально иной вид диэлектрической поляризации — релаксационная поляризация, подобная проявляющейся в полярных жидкостях и полимерах. Об этом свидетельствуют, в частности, величина и дисперсия диэлектрической проницаемости и соответствующие этой дисперсии изменения $\text{tg}\delta$ в области низких частот (ниже 10^6 Гц). Подобный вид диэлектрического поведения также был обнаружен в образцах поликристаллических веществ, изготовленных путем спекания диоксида титана с небольшими количествами (1 – 15%) оксидов металлов второй группы таблицы Менделеева (Ca, Ba, Zn и др.) (на рис. 3 представлены данные для рутила с добавкой 1,25 % BaO) [9]. Авторы работы [9] предположили, что проявление релаксационной поляризации и потерь в таких веществах является следствием разрыхления и искажения кристаллической решетки рутила. В результате этого в нем появляются слабо связанные ионы, по-видимому, кислорода, подвижность которых и обуславливает возникновение этого вида тепловой релаксационной поляризации.

Как следует из сопоставления дифрактограмм на рис. 4А и Б, все выявленные пики принадлежат исключительно рутилу (TiO_2) с тетрагональной кристаллической решеткой, не обнаружено ни одного дополнительного пика на рентгенограммах, которые

могли бы принадлежать либо кристаллической ячейке титана, либо его оксиду в другой степени окисления.

Однако на дифрактограммах обнаружено резкое изменение соотношения основных аналитических пиков с межплоскостными расстояниями $d \sim 3,25 \text{ \AA}$ и $2,48 \text{ \AA}$ (отражения (110) и (101), соответственно) при переходе от слоя, граничащего с кислородом, к слою, прилегающему к металлу. Общая тенденция в изменении соотношения такова, что можно говорить о наличии некоторого преимущественного направления ориентации кристаллитов в процессе роста оксида, текстурировании оксида, явно проявляющемся в керамике по мере приближения к слою, граничащему с металлом, что также подтверждается и дифрактограммами порошкообразных форм образцов. Но следует отметить, что только для слоя, контактировавшего с кислородом в образце 1, соотношение пиков соответствует порошкообразному рутилу, то есть рutil в этой части образца имеет наиболее близкое к поликристаллическому строение.

Анализ химического состава образцов рутила (рис. 5а) выявил достаточно значительные отклонения от стехиометрии, которые должны были сказаться на кристаллической решётке оксида. В связи с этим по отражениям (220) и (002) были рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки в области углов $62 - 65^\circ$. Точность определения параметров составила $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 5б, оба параметра “а” и “с” элементарной кристаллической ячейки ОКТК-рутила, во-первых, одинаковы (в пределах ошибки) для обоих исследованных образцов, во-вторых, сохраняются неизменными по всему объему и, в-третьих, находятся в пределах, соответствующих фазе рутила. Следовательно, проявление в полученных нами образцах ОКТК-рутила эффектов тепловой релаксационной поляризации не связано с разрыхлением их кристаллической решетки.

С другой стороны, результаты определений элементного состава этих образцов, представленные на рис. 5а, позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, по мере перемещения от поверхности раздела “воздух – оксид” к поверхности раздела “оксид – металл”, величина n (отношение числа атомов кислорода к числу атомов титана, содержащихся в единице объема), постоянно уменьшается. Наблюдаемые изменения n весьма существенны: от значений в $1,5 - 1,7$ раза превышающих значение $n = 2$, соответствующее рутилу, до значений $0,5 < n < 1,5$. При этом фазовый анализ всегда показывает присутствие только одной фазы — рутила. Следовательно, изменение химического состава практически не связано с образованием твёрдых растворов на основе

рутила, а все изменения в составе при этом находятся вне кристаллической ячейки.

Это может быть объяснено тем, что полученные образцы ОКТК-рутила “наполнены” свободными атомами или ионами титана и кислорода, застрявшими в своеобразных ловушках и попавшими в них в процессе диффузии. Такими ловушками могут быть как отдельные места свободных поверхностей спекшихся зерен рутила (рис. 6), несущие электрический заряд, так и электрически активные межкристаллитные пространства внутри зерен. Как и следовало ожидать, в слоях образцов, находящихся вблизи границы раздела “воздух – оксид”, со стороны которой в толщу образующегося оксида поступает кислород из воздуха, содержание атомов кислорода превышает содержание атомов титана. И, наоборот, в слоях оксида, примыкающих в границе раздела “металл – оксид”, имеет место дефицит атомов кислорода и преобладание атомов титана, поступающих сюда из толщи металлической преформы.

Образец 2, термостатирование которого было прервано на стадии линейного этапа кинетики поглощения кислорода, в значительно большей степени обогащен кислородом по сравнению с образцом 1, термостатирование которого было прекращено сразу после завершения экспоненциального периода. Этот результат может быть интерпретирован как следствие того, что на экспоненциальном этапе процессов ОКТК образование оксида обуславливается, главным образом, процессом диффузии атомов металла, а на линейном этапе — диффузией кислорода.

Различия в диэлектрическом поведении исследованных образцов ОКТК-рутила могут свидетельствовать о том, что наблюдавшаяся нами диэлектрическая релаксационная поляризация обусловлена подвижностью слабо связанных ионов кислорода, находящихся в межкристаллитном или межзеренном пространстве структуры ОКТК-рутила. Это подтверждается, в частности, тем, что процессы тепловой релаксационной поляризации в образце 2 выражены намного сильнее, чем в образце 1 (рис. 3а).

Заключение

Обнаружена диэлектрическая поляризация ОКТК-рутила в области низких частот ($10^2 - 10^6 \text{ Гц}$) аналогичная дипольно-ориентационной поляризации в жидких диэлектриках и полимерах. Показано, что этот вид поляризации, совершенно не свойственный кристаллическим веществам с ионной связью, к каким относится рutil, обусловлен тепловым движением

слабо связанных ионов кислорода, находящихся в межкристаллитном и межзеренном пространствах структуры ОКТК-рутила.

Рентгеноспектральными и рентгенофазовыми исследованиями установлено, что в межзеренном и межкристаллитном пространстве структуры ОКТК-рутила могут находиться слабо или вообще не связанные с кристаллической структурой атомы кислорода и титана, попадающие туда в результате диффузионных процессов, имеющих место при синтезе рутила в процессах ОКТК. При этом также показано, что на экспоненциальном этапе кинетики процессов синтеза ОКТК-рутила основную роль в синтезе оксида играют процессы диффузии титана, а на линейной стадии — процессы диффузии кислорода.

Литература

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Докл. АН, 2001, т. 378, № 4, с. 492 – 499.
2. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила прямым окислением титана на воздухе при 850°C. Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 8, с.1 – 5.
3. Стецовский А.П., Зуфман В.Ю., Солнцев К.А. Влияние температуры на кинетику формирования рутила, получаемого в процессе ОКТК. Международная конференция “Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ) – 2004”. Сборник научных трудов. Волгоград, РПК “Политехник”, 2004, т. 1, с. 143 – 145.
4. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993, 187 с.
5. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Солнцев К.А. Некоторые физические свойства рутила, получаемого по технологии ОКТК. Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ-2007: Сборник научных трудов международной конференции, ВолгГТУ, Волгоград, 2007, с. 87 – 88.
6. Шевцов С.В., Шворнева Л.И., Стецовский А.П., Солнцев К.А. Состав и структура диоксида титана, полученного методом окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК). VII Международная конференция “Химия твёрдого тела и современные микро и нанотехнологии”. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007, 467 – 469 с.
7. Потапов А.А. Деформационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2004, 511 с.
8. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В. Корицкого и др., т. 2. М.: Энергоатомиздат, 1987, 464 с.
9. Сканава Г.И., Демешина А.И. Новый вид диэлектрической поляризации и потерь в кристаллических диэлектриках. ЖЭТФ, 1949, т. 19, вып. 1, с. 3 – 17.

Шевцов Сергей Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения.

Стецовский Артур Петрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и физических методов исследования.

Аладьев Николай Андрианович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области растровой электронной микроскопии.

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа.

Шашкеев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической материаловедения.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик, директор. Ведущий специалист в области неорганической химии, керамических материалов, окислительного конструирования тонкостенной керамики, получения высокопористых покрытий и катализаторов на блочных носителях.