

PŘÍSPĚVEK K OXIDACI TITANIČITANU BARNATÉHO
V KYSLÍKOVÉM PLAZMATU

JARMILA TURKOVÁ, VLADIMÍR HERMOCH, JOSEF NOVÁK, PAVLA ČOUFOVÁ,
LADISLAV BAKOŠ

Fyzikální ústav ČSAV, Praha

Došlo dne 20. 10. 1971

Jsou uvedeny výsledky získané účinkem kyslíkového plazmatu buzeného střídavým polem frekvence řádu 10^6 Hz na feroelektrický titaničitan barnatý. Ke studiu bylo použito monokrystalických vzorků $BaTiO_3$ redukovaných ve vodíku za zvýšené teploty. Na základě změn spekter ve viditelné a IR oblasti byla prokázána reoxidace vzorků při teplotách nižších než 250°C . Z provedených pokusů autoři předpokládají, že částicemi, které způsobují oxidaci, jsou neutrální atomy kyslíku v základním nebo vzbuzeném stavu.

ÚVOD

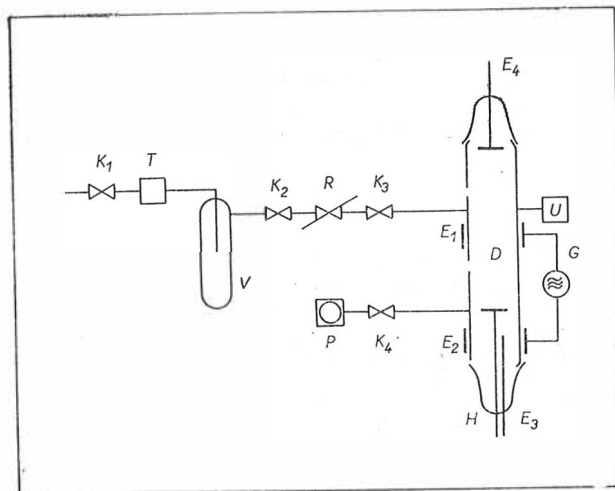
Keramika z titaničitanu barnatého pro své dobré dielektrické vlastnosti nalezla široké použití ve slaboproudé elektrotechnice. Jednou z operací při výrobě elektronického prvku bývá také úprava jeho vlastností reoxidací kyslíkem. V posledních letech byly zveřejněny práce o aplikaci plazmatu, např. při redukci [1]—[3] nebo oxidaci [4]—[6] některých materiálů. Použitím plazmatu se vesměs zkrátily potřebné doby a snížila teplota pro uskutečnění týchž pochodů ve srovnání s obvyklou termickou technologií.

Navázali jsme na tyto práce a provedli jsme orientační pokusy s reoxidací redukovaného titaničitanu barnatého v kyslíkovém neizotermním plazmatu nízkotlakého vysokofrekvenčního výboje. Výsledky těchto pokusů jsou předmětem tohoto sdělení.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Reoxidace byla prováděna v zařízení, jehož blokové schéma je uvedeno na obr. 1. Základem je křemenná výbojová trubice s kuželovými zábrusy, trvale čerpaná a protékána kyslíkem při tlaku 10^{-1} — 10^{-2} torr. Vf výboj byl buzen pomocí vnějších prstencových elektrod. Jako zdroje jsme používali vf generátor o maximálním výkonu 200 W a frekvenci 4 MHz. Vzorky titaničitanu barnatého jsme ukládali při oxidaci do dolní třetiny výbojového prostoru na niklový terčík o \varnothing 20 mm upevněný na molybdenové tyčce spojené s průchodkou zábrusu výbojky. Několik pokusů bylo provedeno také tak, že přes vf výboj byl překládán slabý, stejnosměrný výboj, jehož jednu elektrodu, nejčastěji katodu, tvořila uvedená podložka.

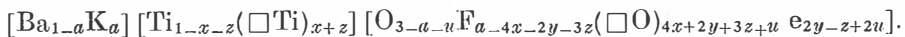
Zjišťování změn ve vlastnostech povrchu polykrystalického vzorku titaničitanu barnatého působením výboje se ukázalo být značně obtížné a málo přesné. Proto jsme v naší práci použili jako modelové látky monokrystalů, připravených z taveniny fluoridu draselného a předem redukovaných ve vodíku při 900 °C. Změny, způsobené reoxidací vzorků plazmatem, jsme pak mohli snadno indikovat pomocí spekter ve viditelné a IR oblasti.



Obr. 1. Celkové schéma aparatury pro oxidaci pevných látek ve výboji. D — křemenná trubice, G — vf generátor, E₁, E₂ — elektrody pro buzení vf výboje, E₂, E₄ — pomocné elektrody, H — držák vzorku, P — rotační vývěva, R — jehlový regulační ventil, T — molekulové síto, V — vymrazovačka, U — olejový manometr, K₁–K₄ — vakuové kohouty

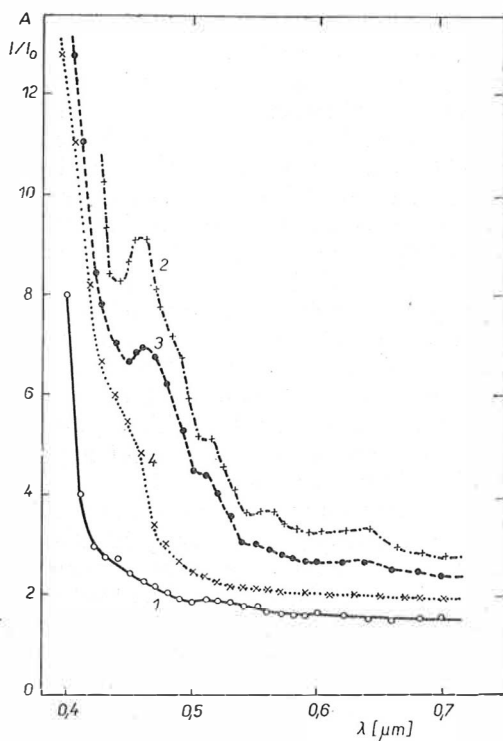
VÝSLEDKY A DISKUSE

Redukované monokrystalové titaničitanu barnatého, které jsme oxidovali ve výboji, vykazují počáteční defektní strukturu [7] popsanou vzorcem

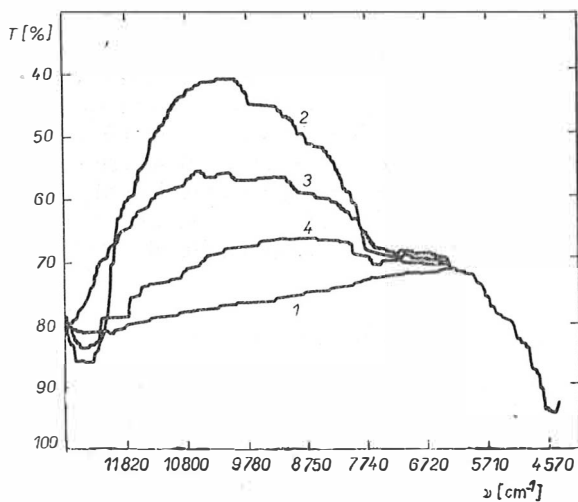


Ve viditelné části spektra mají tyto vzorky tři pásy u 0,48 μm, 0,55 μm a 0,64 μm, (z nichž poslední dva jsou výrazné u vzorků o větší tloušťce [8]) a v blízké IR části široký pás u cca 2,5 μm [8], jak ukazují obr. 2 a 3. Působením kyslíkového výboje se mění spektra ve viditelné i v infračervené části tak, že s rostoucí dobou působení výboje pásy charakteristické pro redukovaný stav postupně mizí a spektrum nabývá charakteru původního neredukovaného monokrystalu.

Vzorky titaničitanu barnatého se ve vf poli značně ohřívají; orientačním měřením se zjistila teplota cca 150 °C. Důsledkem ohřívání vzorků pod účinkem vf pole je také vypařování fluoru, závislé na době působení výboje, jak bylo prokázáno chemickou analýzou původních (0,11 % váh. F) a oxidovaných krystalů (pokles o řád).



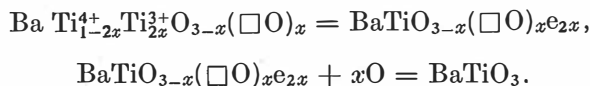
Obr. 2. Absorpční spektra monokrystalů BaTiO_3 ve viditelné oblasti. Křivka 1 — původní krystal, kř. 2 — redukováný ve vodíku 10 min. při 800°C , kř. 3 a 4 — vzorky zpracované podle 2, oxidované ve výboji, kř. 3 — 15 min., kř. 4 — 30 min. Tloušťka krystalů $60\ \mu\text{m}$, tlak kyslíku 0,5 torr, proud 0,9 A.



Obr. 3. Transmisní spektra monokrystalů BaTiO_3 v blízké IR oblasti. Označení křivek a zpracování vzorků stejné jako u obr. 2.

Studovali jsme též oxidaci při jiném uspořádání pokusu. Polykrystalický prášek titaničitanu barnatého jsme slisovali do tablety a tu pak umístili na držák; přitom veškeré plochy držáku stýkající se s plazmatem byly od něho elektricky izolovány pomocí skleněného povlaku. Proud superponovaného stejnosměrného výboje, následkem vysokého elektrického odporu tablety, jež při těchto pokusech byla umístěna na katodě stejnosměrného výboje, dosahoval jen několik μA . Po určité době proud vzrostl na několik mA. Při malé hodnotě proudu nebyly pozorovatelné žádné změny na povrchu tablety, kdežto vzrůst proudu a jeho soustředění do jednoho místa mělo za následek rychlou změnu barvy v okolí tohoto bodu. Lokální zvýšení vodivosti může být způsobeno soustředěním defektů vytvořených předchozí redukcí do omezeného prostoru vzorku [9], [10]. Chemické stanovení odchylek od kyslíkové stechiometrie vzorku ve vodivé oblasti však ukázalo, že vzorek v zabarveném místě je oxidován. Výchozí materiál vykazoval 0,03 váh. % chybějícího kyslíku, ve zmíněné oblasti poklesla koncentrace chybějícího kyslíku o dva řády. Zbytek vzorku po odstranění naoxidované vrstvy však nevykazoval změny v kyslíkové nestechiometrii.

Otázka povahy částic plazmatu reagujících s titaničitanem barnatým není jednoduše zodpověditelná a ani podle literatury neexistuje jednota o povaze částic plazmatu vyvolávajících oxidaci pevného vzorku [4]—[6], [11]. Vzhledem k tomu, že vzorky jsme umísťovali na elektricky vodivý držák, který se nabíjí v plazmatu na negativní potenciál, a dále k tomu, že elektroneutralita vzorku musí být při oxidaci zachována, předpokládáme, že oxidace v kyslíkovém plazmatu se děje přednostně atomárním kyslíkem na základě zjednodušeného schématu vyplývajícího z předchozího schématu pro defektní strukturu:



O tom svědčí i fakt, že proces oxidace vzorků v plazmatu je silně závislý na teplotě vzorku. Přitom zvýšení teploty vzorku může být způsobeno jak dielektrickým ohřevem vzorku ve vf poli, tak přímo bombardováním povrchu urychlenými částicemi plazmatu, pokud vzorek slouží jako elektroda superponovaného stejnosměrného výboje. Na druhé straně je však zřejmé, že titaničitan barnatý, vzhledem ke své vysoké dielektrické konstantě, bude ve svém okolí deformovat vf pole a zpětně měnit složení plazmatu. Vzhledem k důležitosti této otázky a její komplikovanosti se provádí další studium týkající se jak této problematiky, tak druhu částic plazmatu, které se účastní oxidace.

Literatura

- [1] Vepřek S., Mareček V.: *Solid State Electr.* 21, 683 (1968).
- [2] Arend H., Vepřek S., Novák J.: *Krystal u. Technik* 3, 2 (1968).
- [3] Vepřek S., Arend H.: *Silikáty* 12, 349 (1968).
- [4] Ligenza J. R.: *J. Appl. Phys.* 36, 2703 (1965).
- [5] Kraitchman J.: *J. Appl. Phys.* 38, 4323 (1967).
- [6] Ligenza J. R., Kuhn M.: *Solid State Technol. Dez.* 33 (1970).
- [7] Arend H., Couřková P., Novák J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 22 (1967).
- [8] Couřková P., Arend H.: *Czech. J. Phys. B* 11, 416 (1961).

- [9] Ridpath D. L., Wright D. A.: *J. Mater. Sci.* **3**, 355 (1968).
[10] Ridpath D. L., Wright D. A.: *J. Mater. Sci.* **5**, 487 (1968).
[11] Bakoš L., Hermoch V., Novák J.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* v tisku.

К ОКИСЛЕНИЮ ТИТАНАТА БАРИЯ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

Ярмила Туркова, Владимир Гермох, Йозеф Новак, Павла Цоуфова,
Ладислав Бакош

Научно-исследовательский институт физики ЧСАН, Прага

В предложенной работе приводятся результаты, полученные под действием плазмы кислорода, возбужденной переменным электрическим полем частотой порядка 10^6 гц на ферроэлектрический титанат бария. Для экспериментальной работы применяли монокристаллические пробы $BaTiO_3$, восстановленные в водороде при повышенной температуре. На основании изменений спектров в видимой и ближней инфракрасной областях было при температуре ниже $250^\circ C$ доказано обратное окисление проб. На основании проведенных экспериментов авторы предполагают, что частицами, вызывающими окисление, являются нейтральные атомы кислорода в атомарном или возбужденном состоянии.

Рис. 1. Общая схема аппаратуры при окислении твердых веществ в разряде.

D — кварцевая трубка, A — генератор высокой частоты, E_1, E_2 — электроды для возбуждения высокочастотного разряда, E_3, E_4 — вспомогательные электроды, H — держалка пробы, P — вращающийся вакуум-насос, R — иголкой регулирующийся вентиль, T — молекулярное сито, V — колба для вымораживания, U — масляный манометр, K_1, K_4 — вакуумные вентили.

Рис. 2. Спектры абсорбции монокристаллов $BaTiO_3$ в видимой области.

Кривая 1 — исходный кристалл, 2 — кристалл, восстанавливаемый в водороде 10 минут при температуре $800^\circ C$, 3 и 4 — пробы, восстанавливаемые в водороде 10 минут при температуре $800^\circ C$, и окисляемые в разряде 15 минут (кр. 3), 30 минут (кр. 4). Толщина кристаллов 60μ , давление $0,5$ мм ртут. ст., ток $0,9 A$.

Рис. 3. Спектры монокристаллов $BaTiO_3$ в ближней инфракрасной области.

Кривая 1 — исходный кристалл, 2 — кристалл, восстанавливаемый в водороде 10 минут при температуре $800^\circ C$, 3 и 4 — пробы, восстанавливаемые в водороде 10 минут при температуре $800^\circ C$ и окисляемые в разряде 15 минут (кр. 3), 30 минут (кр. 4). Толщина кристаллов 60μ , давление $0,5$ мм ртут. ст., ток $0,9 A$.

A CONTRIBUTION ON THE OXIDATION OF BARIUM TITANATE IN OXYGEN PLASMA

Jarmila Turková, Vladimír Hermoch, Josef Novák, Pavla Coufová,
Ladislav Bakoš

Institute of Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

The paper presents the results obtained from the effects of oxygen plasma, excited by alternating field of 10^6 Hz frequency, on ferroelectric barium titanate. Monocrystalline $BaTiO_3$ samples reduced in hydrogen at elevated temperature were used in the study. Changes in the spectra in both visible and IR region have shown that the samples are reoxidized at temperatures lower than $250^\circ C$. On the basis of the experiments performed the authors assume that neutral oxygen atoms in either basic or excited state are the elements responsible for this oxidation.

- Fig. 1. General diagram of the apparatus for oxidation of solids in discharge. D — quartz tube, G — high-frequency generator, E₁, E₂ — electrodes for hf discharge excitation, E₃, E₄ — auxiliary electrodes, H — sample holder, P — rotary vacuum pump, R — pin control valve, T — molecular sieve, V — freeze drier, U — oil pressure valve, K₁ — K₄ — vacuum cocks.*
- Fig. 2. Absorption spectra of BaTiO₃ monocrystals in visible region. Curve 1 — original crystal, curve 2 — crystal reduced in hydrogen for 10 min. at 800 °C, curves 3 and 4 — samples treated according to 2, oxidized in discharge, curve 3 — for 15 minutes, curve 4 — for 30 minutes. Thickness of crystals 60 μm, oxygen pressure 0.5 torr, current 0.9 Amp.*
- Fig. 3. Transmission spectra of BaTiO₃ monocrystals in near IR region. Curve designation and sample treatment the same as in Fig. 2.*

Adresa autora: Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, Praha 8