

01;05.3

©1994

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СО СТРУКТУРНЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В ВЧ ПОЛЕ

Ю.И.Бозан, И.А.Шкроб

В настоящее время повышенный интерес привлекают новые методы синтеза керамических материалов. Это связано, во-первых, с возможностью получения веществ с заданной стехиометрией, во-вторых, с получением веществ, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами синтеза. К одним из таких методов относится синтез керамических материалов в высокочастотном поле [1]. К преимуществам такого метода синтеза следует отнести низкие энергозатраты на единицу продукта и возможность соблюдения стехиометрии состава продуктов. Кроме того, с научной точки зрения механизм синтеза в высокочастотном (ВЧ) поле имеет существенные особенности по сравнению с традиционным [1,2].

В предыдущей работе [2] была предложена термодинамическая модель синтеза BaTiO_3 в ВЧ поле. Особенностью этой модели было отсутствие влияния ВЧ поля на изменение состояния BaTiO_3 вблизи точки фазового перехода. К тому же рассматривался только переход II рода, хотя в BaTiO_3 при $T \simeq 400$ К происходит фазовый переход I рода. Таким образом, учет влияния ВЧ поля сводился к различию в значениях ϵ при различных температурах.

В настоящей работе исследуется влияние ВЧ поля на химическую реакцию образования вещества, обладающего переходом в состояние несобственного сегнетоэлектрика. Такая модель позволяет сделать вывод не только о действии ВЧ поля на твердофазную реакцию синтеза, но и о влиянии появления ниже точки фазового перехода параметра, не связанного напрямую с поляризацией. Это позволит определить ограничения на возможный механизм синтеза в ВЧ поле.

Действуя аналогично [2], запишем потенциал Гиббса синтезируемого материала в виде

$$\Delta G(T) = G_0(T) + G_1(E, T),$$

$$G_1(E, T) = \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^4 - \frac{1}{2}a\eta^2 E^2 - \frac{1}{2}\kappa E^2, \quad (1)$$

где $G_0(T)$ — потенциал Гиббса продукта без учета степенной свободы, активных в фазовом переходе; $G_1(E, T)$ — часть потенциала Гиббса, описывающая фазовый переход с параметром порядка η [5]; α, β, γ — параметры разложения; значения параметров a, κ — для сегнетоэлектрических переходов. Поэтому по порядку величины α, β, γ оценивались по величине температурного гистерезиса при фазовом переходе: $T_k - T_c = 25$, $T_c \simeq 500$ К. Это дало значения $\alpha \simeq 10^{-4}$, $\beta \simeq -10^{-4}$, $\gamma \simeq 10^{-6}$, что соответствует общим закономерностям для фазовых переходов такого типа [5]. Величина a оценивалась по сдвигу T_k в поле с напряженностью $E \simeq 10^5$ В/см. Известно, что в таких полях в зависимости от знака a сдвиг T_k не превышает 100 К [3]. Считая, что сдвиг T_k за счет поля составляет $\simeq 75$ К для a , получаем оценку $\simeq 5 \cdot 10^{-13}$. С использованием значений необходимых параметров рассчитывалось $\Delta G(T)$, $k = \exp\{-\Delta G(T)/RT\}$ — относительная скорость твердофазной реакции [2]. Оказалось, что влияние ВЧ поля вплоть до $E \simeq 10^5$ В/см незначительно и не оказывает действия на характер реакции. Это связано с тем, что вклад $G_1(E, T)$ в $\Delta G(T)$ мал и составляет $\simeq 3\%$ от $G_0(T)$. Таким образом, можно утверждать, что наличие в системе несобственного фазового перехода не оказывает заметного влияния на термодинамику реакции синтеза в ВЧ поле. Это позволяет предположить, что основное влияние ВЧ поля носит чисто электромагнитный характер и связано с наличием у продукта спонтанной поляризации, как в случае BaTiO_3 , или с другими чисто электрическими свойствами.

Авторы выражают признательность В.Шуту за проведение расчетов и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Бердов Г.И., Тюленева В.И., Полев С.А., Кузнецова Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. В. 7. С. 25–27.
- [2] Ботан Ю.И. // ДАН Беларуси. 1992. Т. 36. В. 5. С. 422–425.
- [3] Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Л., 1985. 396 с.
- [4] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978. С. 290.
- [5] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. 240 с.

Институт физики
твердого тела и полупроводников
Витебское отделение, Беларусь

Поступило в Редакцию
6 февраля 1994 г.