

CERAMIKA PLZT JAKO MATERIAŁ DLA ELKTROAKUSTYKI

M. CZERWIEC, R. ZACHARIASZ

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach,
Katedra Materiałoznawstwa, ul. Żeromskiego 3 41-200 Sosnowiec
marek.czerwec@orange.pl

Ceramika typu PLZT powstaje w wyniku domieszkowania jonami La^{3+} związków typu PZT. Domieszka La^{3+} przeciwdziała przewodnictwu typu p, które jest charakterystyczne dla tego typu materiałów oraz wpływa na zwiększenie rezystywności. Jony La^{3+} wpływają także na przeorientowanie domen, czego rezultatem jest bardziej prostokątny kształt pętli histerezy, mniejsze pole koercji oraz większe wartości współczynników sprężenia. Materiały typu PLZT wykorzystywane są w wysokoczułych aplikacjach, między innymi w hydrofonach, geofonach oraz przezroczystych wyświetlaczach ceramicznych.

W artykule został przedstawiony zarówno proces technologiczny otrzymywania materiałów ceramicznych typu PLZT jak również ich właściwości elektryczne. Polikrystaliczne próbki PLZT zostały otrzymane na podstawie wzoru chemicznego: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-0,25x}\text{V}^{\text{B}}_{0,25x}\text{O}_3$ gdzie: $y=50\%$ Zr, $5\leq x\leq 20\%$ La oraz V^{B} – wakansy w miejscu B w strukturze ABO_3 . Niniejsza praca przedstawia pierwsze wyniki badań autorów dla materiałów PLZT.

Słowa kluczowe: ceramika PLZT, przenikalność elektryczna, straty dielektryczne.

1. Wprowadzenie

W rodzinie kryształów polarnych specjalne miejsce zajmują ferroelektryki ceramiczne. Ze względu na: piro-, piezo- i elektrooptyczne właściwości, materiały te mają duże znaczenie we współczesnej inżynierii materiałowej, elektronice, elektroakustyce czy elektrooptyce [1-4].

Modyfikacja podstawowego składu PZT jonami La^{3+} objawia się uwydatnieniem właściwości dielektrycznych i piezoelektrycznych, wzrostem współczynnika sprężenia elektromechanicznego, prostokątnością pętli histerezy, zmniejszeniem pola koercji oraz polepszeniem podatności mechanicznej lub przezroczystości. Skład chemiczny powstałych w ten sposób wieloskładnikowych roztworów stałych określa się za pomocą ogólnej formuły [5]: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-0,25x}\text{V}^{\text{B}}_{0,25x}\text{O}_3$, w skrócie przedstawianej jako PLZT $x/1-y/y$ (gdzie V^{B} oznacza obecność wakansów tlenowych, będących wynikiem różnicy walencyjności pomiędzy jonami Pb^{2+} a La^{3+} dla utrzymania obojętnego elektrycznego charakteru związku). W zależności od wielkości domieszki lantanu oraz stosunku koncentracji Zr/Ti mogą występować fazy ferro-, antyferro- lub paraelektryczne [5].

2. Eksperyment

Przedmiotem badań był roztwory stałe PLZT z fazy ferroelektrycznej, o stałym stosunku Zr/Ti=50/50 oraz o zmiennej koncentracji La^{3+} :

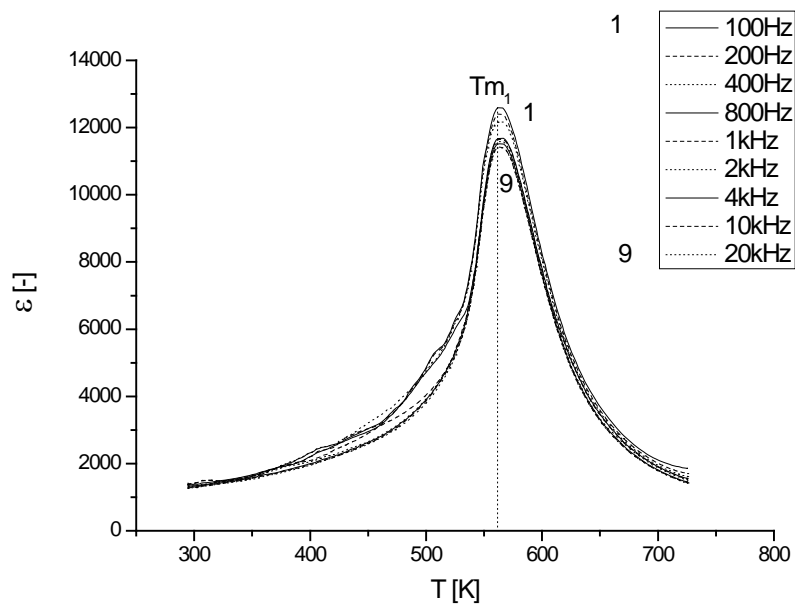
$\text{Pb}_{0,95}\text{La}_{0,05}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})_{0,9875}\text{O}_3$ - PLZT 5/50/50

$\text{Pb}_{0,95}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{50})_{0,975}\text{O}_3$ - PLZT 10/50/50

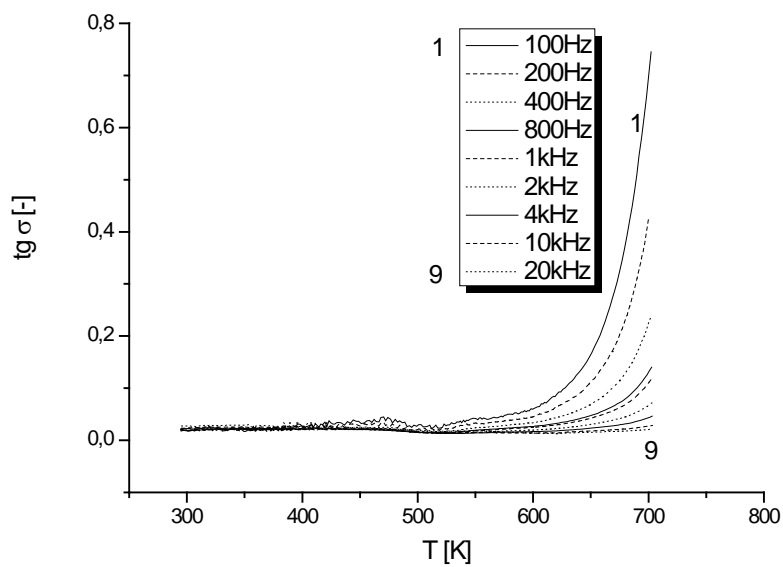
Ceramika została otrzymana na drodze reakcji w fazie stałej prostych tlenków: PbO , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 metodą swobodnego spiekania. Proszki mieszano i mielono przez 20 godzin, po czym przeprowadzono syntezę sprasowanych pastylek o średnicy 10 mm w temperaturze $T_s = 1123\text{K}$ w czasie $t_s = 6\text{h}$. Następnie polikrystaliczne próbki zostały rozdrobnione a uzyskany proszek ponownie wymieszany, celem uzyskania bardziej jednorodnej struktury. W zależności od składu chemicznego próbki były spiekane w temperaturach od 1223 K do 1523 K w czasie od 6 do 12 godzin. Na powierzchnię tak otrzymanych próbek ceramicznych zostały naniesione elektrody z pasty srebrnej metodą wpalania na gorąco. W dalszej kolejności próbki poddano polaryzacji metodą niskotemperaturową ($T_p = 423\text{K}$, $E_p = 30\text{ kV/cm}$, $t_p = 30\text{ min}$). Pomiarów przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ wykonano mostkiem pojemności BM 507/538 Tesla przy częstotliwościach pomiarowych od 100 Hz do 20 kHz, w zakresie temperatur od 295 K do 730 K. Parametry piezoelektryczne wyznaczono z pomiarów przeprowadzonych metodą rezonansu-antyrezonansu w temperaturze pokojowej [6].

3. Rezultaty badań

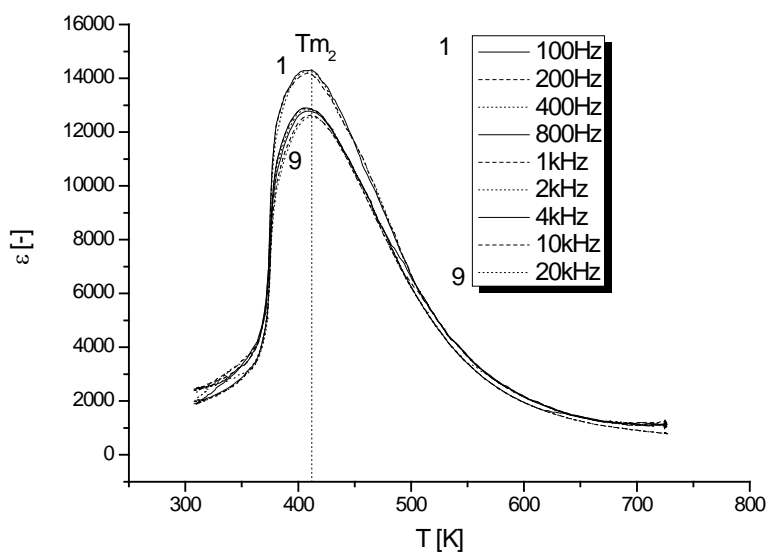
Analizując wyniki uzyskane na temperaturowych zależnościach przenikalności elektrycznej $\epsilon = f(T)$ stwierdzono, iż wzrost zawartości domieszki lantanu La^{3+} w otrzymanych próbkach prowadzi do charakterystycznego przesunięcia maksimum odpowiedzialnego za przemianę fazową w kierunku niższych temperatur (rys. 3.1 oraz 3.3). W przypadku próbek o zawartości 5% domieszki La^{3+} jest to temperatura 561 K natomiast dla PLZT 10/50/50 temperatura o wartości około 411 K (odpowiednio T_{m1} oraz T_{m2}). Charakterystyczne jest również zjawisko rozmycia przemiany fazowej wraz ze wzrostem koncentracji La^{3+} . Rozmycie to jest efektem zaburzeniem ferroelektrycznego uporządkowania dalekiego zasięgu i zarazem pojawieniem się stanu nano-domenowego o właściwościach relaksora [7]. W żadnej z badanych próbek nie zachodzi zjawisko dyspersji niskoczęstotliwościowej. Dla różnych częstotliwości pomiarowych przenikalność elektryczna ϵ_m przyjmuje maksymalną wartość w zbliżonej temperaturze T_m . Nie obserwuje się, więc charakterystycznego dla dyspersji niskoczęstotliwościowej zmniejszania się wartości ϵ_m oraz wzrostu temperatury T_m . Temperaturowe przebiegi strat dielektrycznych $\text{tg}\delta = f(T)$ (rys. 3.2 oraz 3.4) wykazują zbliżone wartości w szerokim zakresie temperatur do temperatury przemiany fazowej T_{m1} oraz T_{m2} (około 0.015). W punkcie przemiany fazowej obserwuje się gwałtowny wzrost zależności $\text{tg}\delta = f(T)$. Charakter temperaturowych przebiegów $\text{tg}\delta(T)$ dla temperatur mniejszych niż T_m wynika ze strat uwarunkowanych procesem przepolaryzowania domen w zewnętrznym polu elektrycznym. Natomiast w przedziale temperatur większych niż T_m charakterystyczny wzrost przebiegów $\text{tg}\delta(T)$ jest powiązany ze stratami na przewodnictwo elektryczne elektroceramiki.



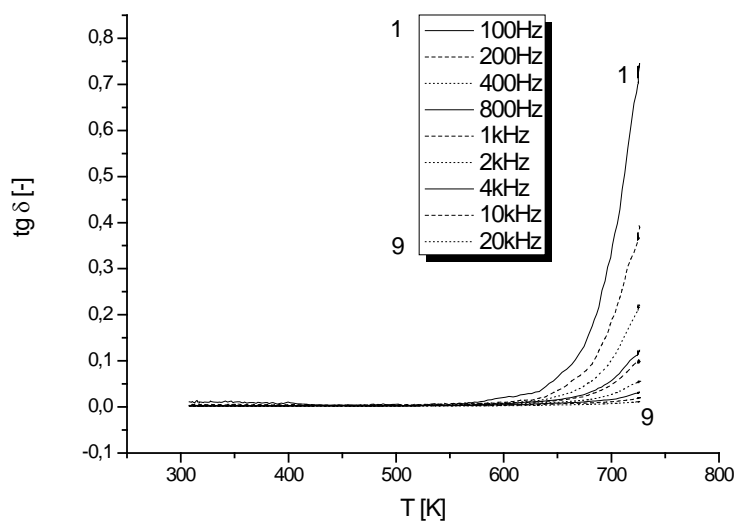
3.1 Temperaturowe zależności przenikalności dielektrycznej dla ceramiki PLZT 5/50/50.



3.2 Temperaturowe zależności tangensa kąta strat dielektrycznych przy różnych częstotliwościach pomiarowych dla ceramiki PLZT 5/50/50.



3.3 Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej dla ceramiki PLZT 10/50/50.



3.4 Temperaturowe zależności tangensa kąta strat dielektrycznych przy różnych częstotliwościach pomiarowych dla ceramiki PLZT 10/50/50.

Celem pełniejszej charakterystyki badanych próbek ceramiki PLZT, wyznaczono charakterystyczne parametry dielektryczne i piezoelektryczne. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Stwierdzono, iż gęstość ceramiki x/50/50 maleje wraz ze wzrostem ilości wprowadzanej domieszki w postaci La^{3+} , co może być spowodowane głównie powstawaniem wakansów tlenowych w wyniku różnicy walencyjności pomiędzy jonami lantanu a jonami ołowiu. Wraz ze wzrostem domieszki La^{3+} maleje prędkość dźwięku (V_R), zjawisko to jest bezpośrednio związane ze zmniejszaniem się gęstości. W przypadku ceramiki PLZT 5/50/50 jak również PLZT 10/50/50 zaobserwowano, że zarówno współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_p , a także poprzeczny współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_{31} wykazują zbliżone wartości (k_p : 0,33 oraz 0,32 i k_{31} : 0,17 oraz 0,18).

Tabela 1. Podstawowe parametry ceramiki typu PLZT mierzone w temperaturze 293K.

Rodzaj parametru	Wartość	
% mol La	5	10
współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_p [-]	0,33	0,32
poprzeczny współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_{31} [-]	0,17	0,18
moduł piezoelektryczny $d_{31} \cdot 10^{11}$ [C/N]	2,24	6,36
prędkość dźwięku V_R [m/s]	2446	2030
podatność sprężysta $S_{11}^E \cdot 10^{11}$ [m ² /N]	1,61	1,32
podatność sprężysta $S_{12}^E \cdot 10^{12}$ [m ² /N]	-7,53	-5,06
podatność sprężysta $C_{11}^E \cdot 10^{-10}$ [N/m ²]	6,17	7,56
gęstość ρ [kg/m ³]	7542	7315
współczynnik Poissona ν [-]	0,46	0,38
moduł g_{31} [Vm/N]	0,021	0,0068
częstotliwość rezonansu f_r [kHz]	229	266,2
częstotliwość antyrezonansu f_a [kHz]	239,1	278,1
częstotliwość I overtonu f_r [kHz]	620	689,4

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono opracowanie na temat ferroelektrycznej ceramiki systemu PLZT pod kątem jej wytwarzania oraz pomiarów jej podstawowych właściwości elektromechanicznych. Opisano zastosowaną metodę produkcji ceramiki PLZT o różnej zawartości lantanu dla składów z obszaru morfotropowego, tj. x/50/50. Uzyskane pierwsze wyniki własnych badań eksperymentalnych są zgodne z badaniami prowadzonymi przez innych naukowców w kraju i na świecie i będą podstawą do rozszerzenia zakresu badań tych materiałów w najbliższym czasie.

Literatura

- [1] HEARTLING G. H., *PLZT electrooptic and applications – review*, New York 1986.
- [2] BUCHANAN R. C., *Ceramic Materials for Electronics*, New York 1991, p. 182.
- [3] MICLEA C., SPANULESCU S. I., TANASOIU C., PLAVITU C., MICLEA C. F., *Hyp. Sci. J.* **1A**, 46 (2000).
- [4] HUANG C. L., CHEN B. H., WU L., *Solid State Comm.* **130**, 19 (2004).
- [5] HEARTLING G.H., LAND C.E., *IEEE Trans. San. Ultrason*, **19**, 269 (1972).
- [6] NOLZE G., KRAUS W., *Powder Diffraction*, **13**, 256-259 (1998).
- [7] SKULSKI R., *Rozmycie przemian fazowych w wybranych grupach ferroelektryków i relaksorach*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1999.