

# PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIA FERROELEKTRYCZNEJ CERAMIKI TYPU PZT

## Practical uses of the ferroelectric PZT type ceramics

R. ZACHARIASZ, M. CZERWIEC

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach,  
Katedra Materiałoznawstwa, ul. Żeromskiego 3, 41-200 Sosnowiec  
rzachari@us.edu.pl

Materiały ferroelektryczne są szeroko używane w mikroelektronice. Najczęściej wykorzystuje się roztwory stałe  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  należące do obszaru morfotropowego posiadające optymalne właściwości piezoelektryczne i dielektryczne. Właściwości ceramiki typu PZT oraz innych materiałów ferroelektrycznych głównie zależą od struktury domenowej, różnego rodzaju defektów sieciowych oraz wzajemnego ich oddziaływania. W tej pracy zostały zaprezentowane niektóre właściwości materiałów typu PZT.

### 1. Wprowadzenie

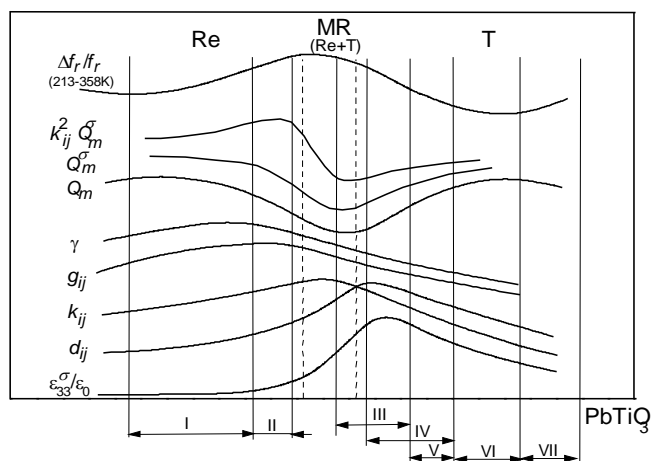
W obecnych latach ferroelektrycznej ceramice typu PZT stawia się bardzo wysokie wymagania ze względu na szeroki wachlarz możliwych zastosowań. Materiały te stosuje się m in. jako przetworniki elektromechaniczne, czujniki drgań, echosondy, generatory ultradźwięków, filtry oraz transformatory [1-3].

Kluczową rolę w materiałach typu  $\text{ABO}_3$ , którym jest roztwór stały  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  odgrywa nie tylko stosunek Zr/Ti oraz dodawane domieszki, ale także metoda otrzymania ceramiki. Domieszki wprowadzane do ceramiki typu PZT można podzielić na dwie grupy: ferroelektrycznie miękkie i twarde. Do domieszek *miękkich* można zaliczyć kationy  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , oraz inne pierwiastki ziem rzadkich takie jak  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ . Pierwiastki te wpływają na polepszenie m. in. takich parametrów jak przenikalność dielektryczna  $\epsilon_{mn}$ , współczynnik sprzężenia elektromechanicznego  $k_p$ ,  $S_{ij}$  oraz pogorszenie dobroci mechanicznej  $Q_m$  i pola koercji  $E_C$ . Wprowadzenie domieszek *twardych*, takich jak kationy  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$ , które zajmują miejsca A w komórce perowskitu oraz kationów  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ , które zajmują miejsce B, prowadzi do obniżenia wszystkich stałych dielektrycznych oraz polepszenia dobroci mechanicznej [4].

Ze względów technologicznych ceramikę typu PZT można otrzymać za pomocą spiekania swobodnego oraz metodą prasowania na gorąco. W obu przypadkach synteza

może zostać przeprowadzona na drodze reakcji tlenków w fazie stałej lub metodą zolowo-żelową.

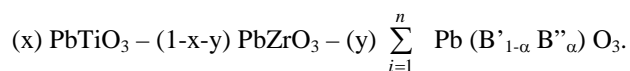
Na rysunku 1 przedstawiono zależności podstawowych parametrów piezoceramiki typu PZT od koncentracji  $\text{PbTiO}_3$  [5]. Na wykresie pokazanych jest siedem różnych obszarów: I – materiały używane do wysokoczęstotliwościowych przetworników z niską wartością przenikalności dielektrycznej  $\epsilon$  i wysoką wartością sprzężenia elektromechanicznego  $k_p$ ; II – bardzo czułe przetworniki z wysoką wartością modułu  $g_{ij}$  używane w akceleratorach, defektoskopach, sprzęcie medycznym i pamięciach; III – niskoczęstotliwościowe przetworniki z wysoką wartością przenikalności dielektrycznej  $\epsilon$ , sprzężenia elektromechanicznego  $k_p$  oraz tangensa kąta strat  $\text{tg}\delta$ ; IV i V – materiały ferroelektrycznie twarde używane w elektroakustycznych przetwornikach, piezotransformatorach oraz piezosilnikach; VI – materiały z wysoką oraz stabilną wartością częstotliwości rezonansowej używane głównie na filtry; VII – wysokotemperaturowe przetworniki z temperaturą Curie powyżej 693 K; posiadają wysokie parametry piezoelektryczne niewiele zmieniające się w roboczym przedziale temperaturowym i stosunkowo niskie wartości przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ .



Rys. 1. Zależności podstawowych parametrów piezoceramiki typu PZT od zawartości  $\text{PbTiO}_3$  [5]

## 2. Materiał badań

W pracy przedstawiono wyniki badań materiałów ceramicznych o ogólnym wzorze chemicznym:



Materiał do badań stanowiły próbki, otrzymane przez autorów pracy w odpowiednio dobranym procesie technologicznym, zawierające zarówno twarde jak i miękkie domieszki:

**$\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3 + 0,25\%$  wag.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ceramika ferroelektrycznie twarda) I**

**$(\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 2\%$  mol.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ceramika ferroelektrycznie miękka) II**

Domieszki do podstawowego składu chemicznego wprowadzono celem uzyskania

próbek o różnych właściwościach mechanicznych i dielektrycznych. Pozwoliło to w dalszym eksperymencie wykazać pewne zależności zachodzące w tego typu związkach. Do twardego domieszkowania wykorzystano kationy  $\text{Cr}^{3+}$ , podstawiane w pozycje B'', natomiast do miękkiego domieszkowania kationy:  $\text{Nb}^{5+}$ , podstawiane w pozycje B'.

W celu otrzymania materiału ceramicznego I jak i II, sporządzano mieszaninę składającą się z syntezowanego ceramicznego proszku o danym składzie oraz 3 % roztworu alkoholu poliwinylowego, a następnie tak przygotowaną masę ceramiczną umieszczano w matrycach w kształcie prostopadłościanu i prasowano za pomocą pras hydraulicznych. Tak przygotowane wypraski poddawano suszeniu w atmosferze powietrza, a następnie umieszczano w ceramicznym tyglu w otoczeniu podsypki (mieszanina  $\text{PbO}$  i  $\text{ZrO}_2$ ) [6]. Wypraski spiekano w temperaturze 1525 K przez 2 h, po czym w wyniku obróbki mechanicznej, otrzymywano próbki w kształcie dysków o średnicy 10 mm i grubości 1 mm, które zostały wykorzystywane do badań właściwości dielektrycznych i piezoelektrycznych.

### 3. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe wartości parametrów ceramiki I oraz II uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań. Jak widać obie uzyskane ceramiki posiadają wysoką gęstość, w granicach od 7.6 – 7.3  $\text{kg/m}^3$ .

Ceramika o składzie I należy do materiałów o znacznym stopniu ferrotwardości ( $\text{Ti/Zr} = 0.5/0.5$ ). Charakteryzuje się ona niską wartością  $\text{tg } \delta$  kąta strat dielektrycznych poniżej 1.2 %, oraz wysoką wartością dobroci mechanicznej  $Q_m = 560$ . Z tego względu znajduje ona zastosowanie w rezonatorach, filtrach i przetwornikach ultradźwiękowych [7].

Tabela 1. Podstawowe parametry otrzymanej piezoceramiki o składach I i II

Rodzaj Parametru	Ceramika o składzie	
	I (ferroelektrycznie twarda)	II (ferroelektrycznie miękka)
$\rho \cdot 10^3 [\text{kg/m}^3]$	7,6	7,3
$\varepsilon_{33}^\sigma / \varepsilon_o (293\text{K})$	900	1400
$\text{tg } \delta (293\text{K})$	0,012	0,024
$k_p$	0,35	0,5
$Q_m$	560	120
$d_{31} [\text{C/N}]$	$65 \cdot 10^{-12}$	$120 \cdot 10^{-12}$
$g_{31} [\text{Vm/N}]$	$9 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
$v_r [\text{m/s}]$	2150	1940
$\varepsilon_{33}^\sigma / \varepsilon_o \text{ w } T_C$	9500	10500
$T_C [\text{K}]$	616	642

Tworzywo ceramiczne II ma skład chemiczny obejmujący część obszaru morfotropowego i przylegającego do niego obszaru tetragonalnego ( $Ti/Zr = 0.47/0.53$ ) [7]. Wprowadzenie 1 - 3 % wagowych tlenku niobu  $Nb_2O_5$  obniża pole koercji i powoduje łatwiejsze polaryzowanie PZT. Ceramika ta charakteryzuje się wysokimi wartościami przenikalności elektrycznej ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 > 1400$ ) oraz współczynnika sprzężenia elektromechanicznego ( $k_p > 0,5$ ). Znalazła ona zastosowanie jako elektromechaniczne przetworniki niskiej częstotliwości (w mikrofonach, adapterach) [7].

#### 4. Wnioski

Badania wieloskładnikowych roztworów stałych typu  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , zwanych w skrócie PZT, prowadzone w Katedrze Materiałoznawstwa Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, pozwalają w szczególności określać ich podstawowe parametry dielektryczne, mechaniczne i piezoelektryczne. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań uzyskane dla 2 przykładowo wybranych ceramiek typu PZT świadczą o szerokich możliwościach stosowania tych materiałów w wielu gałęziach współczesnej elektroakustyki. Na podstawie wykonanych do tej pory badań dla wielu składów chemicznych tych związków, ulepszony jest proces technologiczny ich otrzymywania, jak również poszukiwane są wciąż nowe metody badań, które umożliwiają bardziej dokładną charakterystykę badanych materiałów w całej rozciągłości ich właściwości.

#### Literatura

- [1] JAFFE B., COOK W. R. Jr., JAFFE H., *Piezoelectric Ceramics*, London and New York, Academic Press, 1971.
- [2] WALLASCHEK J., *Piezoelectric ultrasonic motors*, J. Intell. Mat. Syst. Structures, **6**, 71-73 (1995).
- [3] YAMAYOSHI Y., HIROSE H., *Ultrasonic motors not using mechanical friction force*, Int. J. Appl. Electr. Mat., **3**, 179-182 (1992).
- [4] XU Y., *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, New York 1991.
- [5] PANICH A. E., KUPRIYANOV M. F., *Fizikai tekhnologiya segnetokeramiki*, Rostov-na-Donu, RGU, 1989.
- [6] G. H. HEARTING, U.S. At. Energy Comm. Report., **3**, 1 (1985).
- [7] J. ILCZUK, J. DUDEK, Z. SUROWIAK, *Molecular and Quantum Acoustics* **18**, p.101 (1997).