

WPLYW TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNE CERAMIKI TYPU PZT

Beata BRUŚ, Jan ILCZUK, Aldona ZARYCKA, Marek CZERWIEC
Uniwersytet Śląski, Wydział Techniki, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Żeromskiego 3, 41-200 Sosnowiec
tel. (032) 291-83-91, e-mail: azarycka@us.edu.pl

THE INFLUENCE OF THE OBTAINING TECHNOLOGY ON DIELECTRIC PROPERTIES OF THE PZT TYPE CERAMICS

Abstract

For several years ferroelectric ceramic materials have been investigated with great interest because of possibility of their applications in modern technology, electroacoustics. Multicomponent ceramics on the basis of the $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ solid solution, called PZT, are highly effective piezoelectric materials. Possibilities of the practical utilization of the PZT type piezoceramic are connected with its basic properties, both electrical and mechanical. Therefore, it is necessary to investigate physical, chemical and mechanical properties, real structure of those materials. Knowledge about relationships between the chemical composition, electrophysical properties enables to obtain ceramics with better properties.

In this work results of investigation of the dielectric properties of the PZT type area presented. Properties of the piezoceramics which was obtained by classical sintering and hot pressing methods are compared. The measurements dielectric permittivity and tangent loss angle in the temperature function was obtained.

1. Wstęp

Spolaryzowana ceramika ferroelektryczna, znana pod nazwą piezoelektrycznej ceramiki lub piezoceramiki, jest produkowana obecnie na skalę przemysłową i ma szerokie zastosowanie w technice. Szczególnie dużym zainteresowaniem, ze względu na szerokie możliwości zastosowania w przemyśle - głównie w elektronice i mikromechanice, cieszy się ceramika typu PZT [1].

Ceramiką PZT nazywane są roztwory o ogólnym wzorze: $(x)\text{PbTiO}_3\text{-(1-x)}\text{PbZrO}_3$. Znane jako materiały o bardzo dobrych właściwościach piezoelektrycznych. Produkowanej ceramice stawiane są coraz wyższe wymagania, dotyczące wartości parametrów dielektrycznych, piezoelektrycznych, mechanicznych oraz ich stabilności w czasie. Właściwości ceramiki PZT zależą głównie od składu procentowego roztworu, od jednorodności chemicznej

i mikrostruktury ceramiki, od technologii otrzymywania. Wprowadzenie do roztworu domieszek oraz dobór technologii wytwarzania ceramiki daje możliwości otrzymania ceramiki o optymalnych parametrach do różnorodnych zastosowań.

Zmiany parametrów ceramiki typu PZT można uzyskać również poprzez zmiany stosunku Zr/Ti. Początkowo, dla czystego PZT, dla $x = 0 \div 0,47$ przy zwiększaniu zawartości Zr w roztworze stałym $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ nie zachodzą radykalne zmiany jego struktury i właściwości fizycznych. Zmienia się tylko temperatura Curie (T_c). Dla $x = 0,47$ następuje zmiana symetrii (w wyniku tzw. morfotropowej przemiany fazowej) z fazy tetragonalnej (T) w romboedryczną (R). Linia odpowiadająca umownej równowadze faz tetragonalnej i romboedrycznej nazywana jest morfotropową granicą fazową (GM). Dla $x > 0,47$ obserwuje się występowanie fazy tetragonalnej. W przypadku domieszkowanego PZT na diagramie fazowym $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ zamiast linii występuje obszar współistnienia faz (R+T), zwany obszarem morfotropowym. W obszarze tym oraz w jego pobliżu roztwory stałe wykazują ekstremalne właściwości. Ceramikę nie należącą do obszaru morfotropowego cechuje natomiast mniejsza czułość parametrów elektrycznych i elektromechanicznych na zmiany temperatury [1-3].

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu technologii otrzymywania ceramiki o różnym stosunku Zr/Ti na właściwości dielektryczne wieloskładnikowej ceramiki typu PZT.

2. Materiał badań i sposób postępowania

Badanym materiałem były wieloskładnikowe roztwory stałe typu PZT o wzorze:



dla próbki 1 – $x=0,47$, $y=0,02$;

dla próbki 2 – $x=0,49$, $y=0,02$.

Próbki otrzymano dwoma metodami: metodą konwencjonalnego spiekania oraz metodą prasowania na gorąco. W metodzie konwencjonalnego spiekania ceramikę otrzymano z tlenków: PbO , ZrO_2 , TiO_2 , CdO , WO_3 . Proszki mielono przez 15 godzin, po czym przeprowadzono syntezę sprasowanych pastylek o średnicy 10 mm w temperaturze 1223 K przez 3 godziny. Następnie pastylki kruszono, mielono przez 6 godzin, prasowano i spiekano ponownie w temperaturze 1223 K przez 3 godziny w celu zwiększenia jednorodności materiału ceramicznego. Kolejny spiek przeprowadzono w temperaturze 1423 K przez 6 godzin (po uprzednim mieleniu przez 6 godzin). W metodzie prasowania na gorąco, polegającej na spiekaniu wypraski w matrycy przy równoczesnym działaniu ciśnienia zewnętrznego, temperatura spiekania wynosiła 1400 K, ciśnienie - $2 \cdot 10^5$ Pa, a czas spiekania - 40 minut.

Na otrzymane próbki o średnicy 9,6 mm i grubości 1 mm naniesiono elektrody z pasty srebrnej i poddano polaryzacji metodą niskotemperaturową ($T = 423$ K, $E = 30$ kV/cm, $t = 30$ min.).

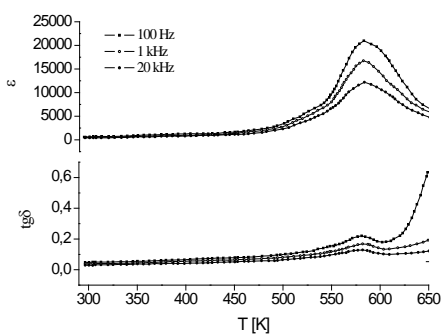
Dla wszystkich otrzymanych próbek wykonano pomiary przenikalności elektrycznej ϵ oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ za pomocą automatycznego mostka pojemnościowego typu BM 595. Mostek ten, sterowany

mikroprocesorowo umożliwił odczyt wartości pojemności C , którą wykorzystano następnie do obliczeń przenikalności elektrycznej oraz odczyt wartości $tg\delta$. Badano zmiany wartości ε i $tg\delta$ w funkcji temperatury począwszy od temperatury pokojowej (ok. 293 K) do temperatury 680 K oraz częstotliwości pola pomiarowego zarówno podczas nagrzewania jak i chłodzenia (z szybkością 3 deg/min). Badania przeprowadzono w polu sinusoidalnie zmiennym o częstotliwościach od 100 Hz do 20 kHz.

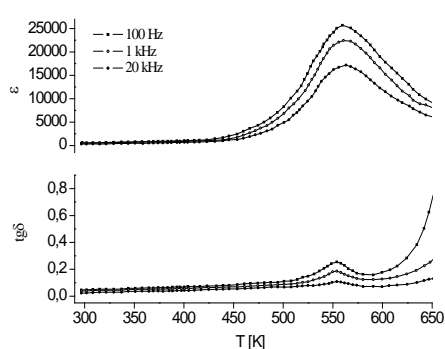
3. Wyniki badań i ich omówienie

Na rysunku 1 zaprezentowano, dla przykładu, uzyskane podczas nagrzewania temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych dla częstotliwości 100 Hz, 1 kHz oraz 20 kHz, dla próbek 1 i 2 (o różnym stosunku Zr/Ti) otrzymanych metodą konwencjonalnego spiekania i metodą gorącego prasowania. Analogiczne przebiegi krzywych $\varepsilon=f(T)$ i $tg\delta(T)$ uzyskano także podczas chłodzenia, przeprowadzonego bezpośrednio po zakończeniu procesu nagrzewania.

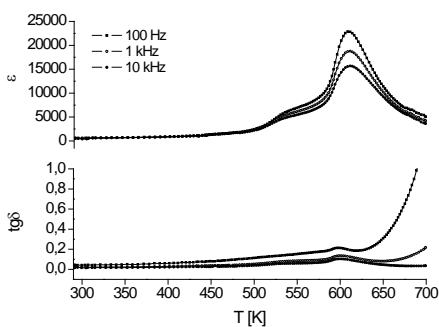
a) próbka 1



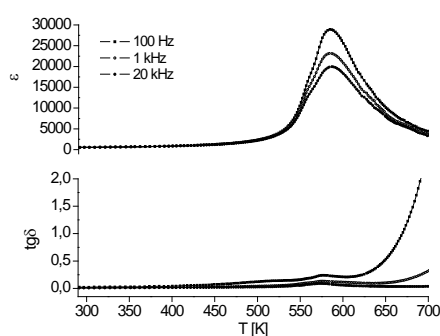
próbka 2



b) próbka 1



próbka 2



Rys. 1. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ε i tangensa kąta strat dielektrycznych $tg\delta$: a) dla próbki otrzymanej metodą konwencjonalnego spiekania, b) dla próbki otrzymanej metodą gorącego prasowania

Wszystkie uzyskane krzywe wykazują wyraźne maksimum $\varepsilon(T)$ związane z przemianą fazową (P4mm→Pm3m) zachodzącą w temperaturze Curie. W żadnym z rozpatrywanych przypadków (różniących się metodą otrzymania materiału ceramicznego lub stosunkiem Zr/Ti) nie zachodzi zjawisko dyspersji niskoczęstotliwościowej. Dla różnych częstotliwości przenikalność elektryczna przyjmuje maksymalną wartość ε_m w zbliżonej temperaturze T_m . Nie obserwuje się, więc charakterystycznego dla dyspersji niskoczęstotliwościowej zmniejszania się wartości ε_m oraz wzrostu temperatury T_m [4].

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dla częstotliwości pola pomiarowego od 100 Hz do 20 kHz wartość maksimum przenikalności elektrycznej ε_m malała w przypadku wszystkich przebadanych próbek. Dla próbki 1 (o zawartości 47% mol. $\text{PbTiO}_3 - x=0,47$) otrzymanej metodą prasowania na gorąco wartość ε_m zmieniała się w zakresie 22830-15679, a dla otrzymanej metodą konwencjonalnego spiekania w zakresie 20975-12195. Natomiast dla próbki o zawartości 49% mol. PbTiO_3 ($x=0,49$) ε_m przyjmowała wartości 28852-19940 (metoda prasowania na gorąco) oraz 25758-17224 (metoda konwencjonalnego spiekania). Maksymalna wartość tangensa kąta strat dielektrycznych $tg\delta$ w temperaturze T_m dla żadnej z badanych próbek nie przekroczyła jedności i wynosiła dla próbki 1 otrzymanej metodą prasowania na gorąco 0,21-0,10 oraz 0,24-0,12 dla otrzymanej metodą konwencjonalnego spiekania; 0,23-0,08 dla próbki 2 (metoda prasowania na gorąco) oraz 0,25-0,10 (metoda konwencjonalnego spiekania).

W tabeli 1 zestawiono wartości ε i $tg\delta$ uzyskane w temperaturze T_m podczas nagrzewania dla częstotliwości pola pomiarowego 1 kHz dla wszystkich badanych próbek. Widać, że podczas procesu nagrzewania wraz ze wzrostem koncentracji PbTiO_3 rośnie wartość ε_m i $tg\delta$, maleje temperatura T_m , natomiast w przypadku procesu chłodzenia ze wzrostem stężenia PbTiO_3 wzrasta ε_m i maleje $tg\delta$, a wartość temperatury T_m przesuwa się w kierunku niższych temperatur.

Tabela 1.

Zestawienie podstawowych parametrów dielektrycznych badanych próbek

Próbka 1					
metoda prasowania na gorąco			metoda konwencjonalnego spiekania		
ε ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	$tg\delta$ ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	T_m [K]	ε ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	$tg\delta$ ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	T_m [K]
18768	0,124	610,5	16568	0,179	582,2
Próbka 2					
metoda prasowania na gorąco			metoda konwencjonalnego spiekania		
ε ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	$tg\delta$ ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	T_m [K]	ε ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	$tg\delta$ ($f=1$ kHz, $T=T_m$)	T_m [K]
23119	0,122	587,2	21790	0,171	560,1

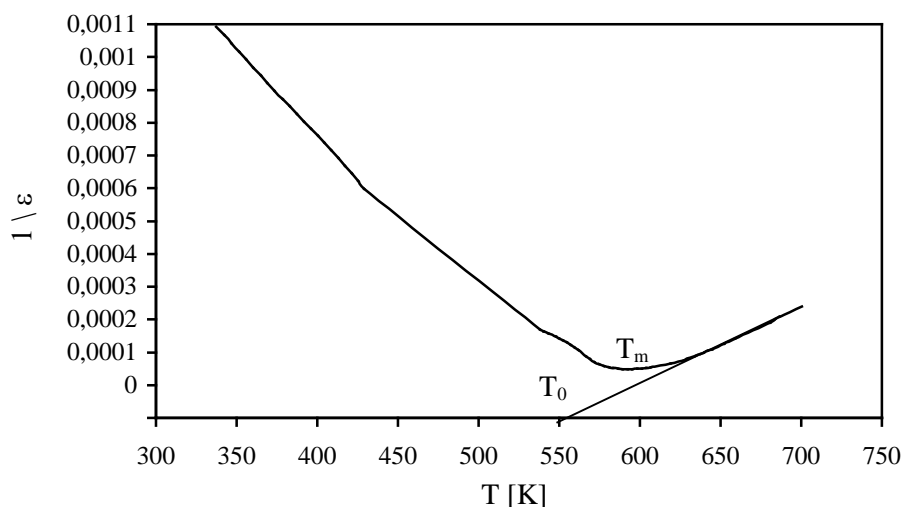
Ceramika otrzymana metodą prasowania na gorąco wykazuje lepsze parametry niż ceramika otrzymana metodą konwencjonalnego spiekania, posiada wyższe wartości ε_m i niższe wartości współczynnika strat dielektrycznych. Ceramika ta charakteryzuje się wyższą wartością temperatury Curie (rys. 1, tabela 1).

W temperaturze Curie w ceramice ferroelektrycznej zachodzi przemiana fazowa przejawiająca się zanikiem polaryzacji spontanicznej i zmianą symetrii kryształu. Zachowanie przenikalności elektrycznej powyżej temperatury Curie (w fazie paraelektrycznej) opisuje prawo Curie-Weissa o postaci:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

gdzie: C i T_0 są odpowiednio stałą i temperaturą Curie-Weissa.

Korzystając z temperaturowej zależności odwrotności przenikalności elektrycznej można wyznaczyć wartości stałej C jako tangens kąta nachylenia w obszarze paraelektrycznym, jak i wartość temperatury Curie-Weissa (tabela 2). Na rys. 2 pokazano dla przykładu wykres zależności odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury dla próbki o zawartości 47% mol. PbTiO_3 otrzymanej metodą gorącego prasowania.



Rys. 2. Zależność $\frac{1}{\varepsilon} = f(T)$ dla ceramiki otrzymanej metodą gorącego prasowania.

Z rys. 1. wynika, że wartość temperatury Curie nie ulega zmianom podczas zmian częstotliwości pola pomiarowego. Natomiast z rys. 2 widać, że wartość temperatury Curie-Weissa jest różna od temperatury T_m , co świadczy, że przemiana fazy ferroelektrycznej w fazę paraelektryczną w badanej wieloskładnikowej ceramice typu PZT jest przemianą pierwszego rodzaju [5]. Natomiast w przypadku

rozmytych przemian fazowych temperatura Curie wyraźnie rośnie ze zwiększeniem częstotliwości pola pomiarowego [6]. Liniowa zależność $\frac{1}{\epsilon} = f(T)$ w fazie paraelektrycznej świadczy o tym, że spełnione jest prawo Curie-Weissa. Prawo to jest spełnione zwykle w pewnym niewielkim obszarze temperatur powyżej punktu Curie. Obliczone wartości stałej Curie-Weissa oraz T_0 zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Zestawienie wartości i stałej Curie-Weissa

Rodzaj próbki	T_0 [K]	C 10^5 [K]
Próbka 1 – konwencjonalne spiekanie	547,6	3,4
Próbka 1 – prasowanie na gorąco	552,5	4,3
Próbka 2 – konwencjonalne spiekanie	507,0	3,1
Próbka 2 – prasowanie na gorąco	565,8	3,7

4. Wnioski

1. Zmiany w składzie chemicznym (w zawartości PbTiO_3) w istotny sposób wpływają na właściwości dielektryczne ceramiki typu PZT. Wzrost zawartości PbTiO_3 powoduje wzrost wartości ϵ_m oraz obniżenie temperatury T_m .
2. W istotny sposób na właściwości ceramiki typu PZT wpływa również technologia otrzymywania. Materiał ceramiczny otrzymywany metodą prasowania na gorąco charakteryzuje się lepszymi parametrami niż otrzymywany metodą konwencjonalnego spiekania. Posiada wyższe wartości przenikalności elektrycznej i niższe wartości tangensa kąta strat dielektrycznych.
3. W celu zwiększenia możliwości praktycznego zastosowania materiałów ceramicznych należy zwrócić uwagę na odpowiedni dobór składu chemicznego oraz metody otrzymywania.

Literatura

- [1] Surowiak Z., Dudkevich V.P.: Cienkie warstwy ferroelektryczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1996, s. 73.
- [2] Dudek J., Surowiak Z.: Piezoelectric ceramics for SAW transducers. Materiały XLII Otwartego Seminarium z Akustyki. Białowieża. Red. J. Ranachowski. Warszawa, IPPT PAN 1995, s. 145.
- [3] Dudek J., Konstantinov G. M., Kupryianov M. F., Nogas E.: Właściwości ceramiki typu PZT o składach należących do obszaru morfotropowego, Fizyka i chemia metali, **12**, Katowice 1993, Prace Naukowe U. Śl. Nr 1361, 91.
- [4] Czechowicz M., Surowiak Z.: Wpływ koncentracji PbTiO_3 na właściwości fizyczne wieloskładnikowej piezoceramiki typu PZT otrzymywanej metodą prasowania na gorąco. Prace Wydziału Techniki, **31**, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2000, s. 143.
- [5] Surowiak Z., Dudek J., Fesenko E. G, A. E. Panich: Ceramics, **45**, 1994, s.145.
- [6] Bruś B., Ilczuk J., Wpływ zawartości PbTiO_3 na właściwości dielektryczne wieloskładnikowej piezoceramiki typu PZT, Ceramics, **66/2**, 2001, s. 540