

Struktura i właściwości elektryczne ceramiki PZT otrzymywanej metodą zolowo-żelową

Aldona ZARYCKA, Radosław ZACHARIASZ, Marek CZERWIEC, Jan ILCZUK
Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa,
ul. Żeromskiego 3, 41-200 Sosnowiec
tel. (032) 291-83-91, e-mail: azarycka@us.edu.pl

THE STRUCTURE AND ELECTRIC PROPERTIES OF THE PZT TYPE CERAMICS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

Lead zirconate titanate PZT ceramics $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ – are one of the most common industrial piezoelectric materials. Possibilities of the practical uses of the PZT type piezoceramics are connected with its basic properties both electrical and mechanical. The functional properties of the ferroelectric materials are related to their chemical composition, structure and technological process. The method of the sol – gel fabrication of ferroelectric materials gained much interest because of its simplicity, low processing temperature and stoichiometry control.

In this work results of investigation of the microstructure and electrical properties of PZT 75/25 and PZT 25/75 piezoceramics obtained by the sol-gel method.

1. Wstęp

W technologii ceramiki elektronicznej stosowane są szeroko spieki polikrystaliczne związków o strukturze perowskitowej. Wśród ceramicznych materiałów piezoelektrycznych o strukturze typu perowskitu najważniejszą rolę odgrywają cyrkoniano - tytaniumy ołowiu (PZT), stanowiące bazę produkcyjną podzespołów piezoelektroniki, przetworników elektromechanicznych, generatorów ultradźwiękowych, rezonatorów, oscylatorów, filtrów pasmowych, transformatorów wysokiego napięcia, echosond i różnego rodzaju czujników.

Z uwagi na różnorodność zastosowań ceramiki ferroelektrycznej typu PZT bardzo istotna jest optymalizacja technologii otrzymywania tych materiałów. Konwencjonalna technologia otrzymywania ceramiki ferroelektrycznej obejmuje reakcje zachodzące w fazie stałej podczas spiekania tlenków odpowiednich metali. W chwili obecnej, konwencjonalne metody otrzymywania ceramiki ferroelektrycznej (reakcje w fazie stałej) są wypierane przez metody chemiczne, np. metodę zolowo - żelową (reakcje w fazie ciekłej). Technologia zolowo - żelowa polega na syntetyzowaniu z chemicznych prekursorów roztworów zolowych, które przekształcają się w żele na drodze procesów hydrolizy i kondensacji. Metoda ta zapewnia wysoką czystość otrzymywanych materiałów i umożliwia prowadzenie syntezy w znacznie niższej temperaturze, co zmniejsza parowanie składników i sprzyja zachowaniu składu stechiometrycznego. Zapewnia

również dużą gęstość materiałów po spiekaniu wynikającą z silnie rozwiniętej powierzchni [1-4].

Celem niniejszej pracy było zbadanie mikrostruktury oraz zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla wybranych składów PZT różniących się zawartością PbTiO_3 .

2. Eksperyment

Materiałem badań była ceramika PZT z obszarów: ferroelektrycznej fazy romboedrycznej o zawartości $\text{Zr/Ti} = 75/25$ (PZT 75/25), oraz fazy tetragonalnej o zawartości $\text{Zr/Ti} = 25/75$ (PZT 25/75). Proces technologiczny wytworzenia ceramiki PZT obejmował dwa zasadnicze etapy:

- otrzymanie amorficznych nanoproszków PZT w procesie zolowo - żelowym
- zagęszczanie wyprasek ceramicznych PZT dwoma metodami: metodą prasowania na gorąco oraz spiekaniem swobodnym.

Jako prekursorów amorficznych nanoproszków zastosowano wysokiej czystości organiczne sole metali: octan ołowiu – $\text{Pb(OAc)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, n - propanolan cyrkonu – Zr(O-nPr)_4 , n – propanolan tytanu – Ti(O-nPr)_4 oraz n – propanol jako rozpuszczalnik i acetyloaceton jako stabilizator roztworu zolowego. Otrzymane w drodze procesów hydrolizy – kondensacji żełe o strukturze nieorganiczno – organicznych kompleksów metali poddano obróbce termicznej w $T = 823\text{K}$, celem eliminacji części organicznej związków [5, 6]. Otrzymane proszki ceramiczne mielono przez 2h, a następnie sprasowano w wypraski i zagęszczano metodą spiekania swobodnego ($T_s = 1523\text{K}/5\text{h}$) oraz prasowania na gorąco ($T_s = 1473\text{K}/2\text{h}$, $p = 2 \cdot 10^6\text{Pa}$). Próbkę po spieczeniu szlifowano, polerowano i na ich powierzchni nanoszono elektrody metodą wpalania pasty srebrnej.

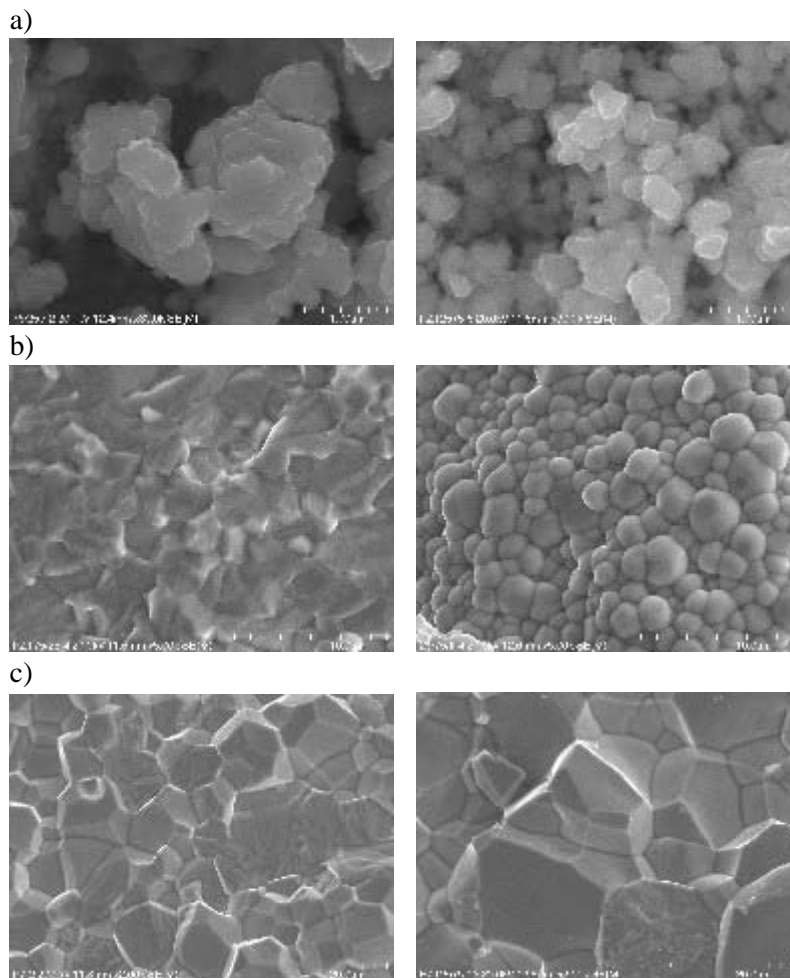
Dla otrzymanych próbek ceramicznych wykonano badania mikrostruktury oraz zbadano zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Badania mikrostruktury dla otrzymanych próbek PZT przeprowadzono przy użyciu mikroskopu z zimną katodą HITACHI S-4700 i systemu EDS NORAN VANTAGE. Powyższe badania wykonano w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Otrzymane obrazy mikrostruktury dla poszczególnych składów oraz wyniki badań składu chemicznego przedstawiono na rysunkach 1-3.

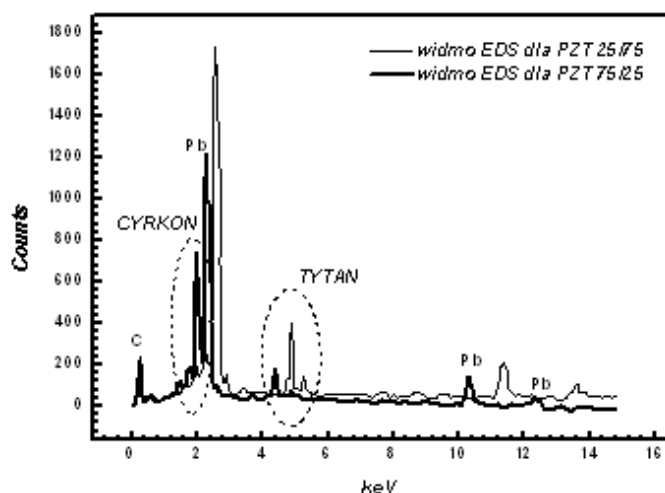
Zastosowanie metody zolowo – żelowej umożliwia otrzymywanie proszków ceramicznych o nanometrycznych rozmiarach ziaren. Ze względu na drobnoziarnistość otrzymanego materiału obserwujemy wytwarzanie się aglomeratów proszkowych dla obu składów ceramicznych – rysunek 1a.



Rys. 1. Mikrostruktura materiału PZT: a) nanoproszków PZT 75/25 oraz PZT 25/75, b) przełomy dla materiałów PZT 75/25 oraz PZT 25/75 dla próbek zagęszczanych spiekaniem swobodnym, c) przełomy dla materiałów PZT 75/25 oraz PZT 25/75 dla próbek zagęszczanych w technologii prasowania na gorąco

Obrazy przełomów dla składów otrzymanych podczas spiekania swobodnego wykazują istotne różnice; faza o mniejszej zawartości PbTiO_3 w tych samych warunkach spiekania wykazuje obecność ziaren lepiej wykształconych (widoczne są 120° granice ziaren) – rysunek 1b. Dla składów otrzymanych w technologii prasowania na gorąco obserwujemy widoczną różnicę w wielkości ziaren – wraz ze wzrostem zawartości PbTiO_3 wzrasta wielkość ziaren – rysunek 1c.

Wykonano również analizę EDS otrzymanych materiałów ceramicznych PZT. Wyniki badań przedstawione na rysunku 2 potwierdzają skład jakościowy badanych materiałów oraz zachowanie stechiometrii składu.



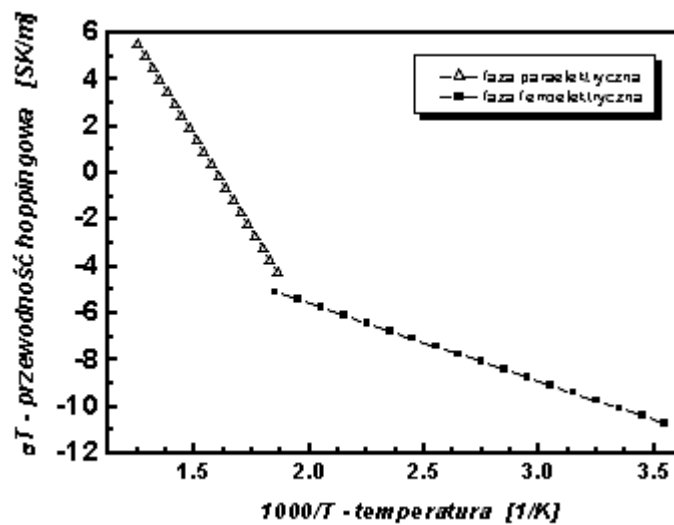
Rys. 2. Widmo EDS materiału ceramicznego PZT 75/25 oraz PZT 25/75

Wraz ze zwiększeniem zawartości PbTiO_3 , tzn. dla PZT 25/75 widoczne jest zwiększenie intensywności maksimum odpowiadającego zawartości Ti w badanej próbce. Analogicznie dla PZT 75/25 – fazy bogatszej w PbZrO_3 obserwujemy widoczne maksimum odpowiadające zawartości Zr w badanym materiale (rys. 2).

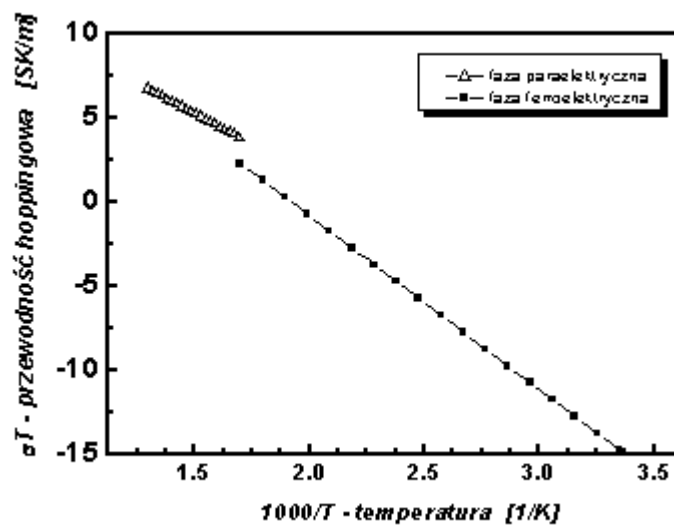
Przeprowadzono również badania temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego dla otrzymanych próbek ceramicznych. Przewodnictwo elektryczne tlenków rodziny perowskitu (TRP) wykazuje złożony charakter elektronowo – jonowy. Główny wkład w przewodnictwo wnoszą składniki elektronowe, jednak obecność i rozkład jonowych wakansów (zdefektowanie struktury) tworzy warunki do przepływu elektronów. W półprzewodnikach tlenkowych elektrony i dziury elektronowe poruszają się zgodnie z mechanizmem „skaczącego elektronu”. W nawiązaniu do teorii pasmowej ciał stałych można wykazać większy udział przewodnictwa typu „p” w materiałach TRP z uwagi na obecność wakansów kationowych (V_A) oraz wakansów anionowych tlenu (V_O). Typ „p” przewodnictwa jest charakterystyczny dla większości TRP zawierających Pb, jednakże stwierdzenie przewodnictwa typu „n” w PbTiO_3 jest możliwe poprzez wygrzewanie w próżni. W przypadku polikrystalicznych i wielofazowych materiałów ceramicznych, można zmieniać właściwości elektryczne przez modyfikację składu i budowy granic międzyziarnowych oraz powierzchni materiałów [7, 8].

Z nachylenia prostych na wykresie $\ln \sigma = f(1000/T)$ można wyznaczyć energię aktywacji dla „mechanizmu hoppingowego” [9] oraz jej zmiany (np. w T_C).

Na rysunku 3 oraz 4 przedstawiono zależności $\ln \sigma = f(1000/T)$.



Rys. 3. Zależność $\ln\sigma = f(1000/T)$ dla ceramiki PZT 75/25 z naniesionymi elektrodami z pasty srebrnej (metoda wpalania)



Rys. 4. Zależność $\ln\sigma = f(1000/T)$ dla ceramiki PZT 25/75 z naniesionymi elektrodami z pasty srebrnej (metoda wpalania)

Na wykresach zaobserwowano zmianę nachylenia prostoliniowych części zależności $\ln\sigma = f(1000/T)$ w pobliżu przejścia ferroelektryk – paraelektryk. Zmiany te są charakterystyczną cechą materiałów wykazujących właściwości

ferroelektryczne, a związane są między innymi z przebudową struktury krystalicznej przy przejściu z fazy niskotemperaturowej do wysokotemperaturowej.

Temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego wynikają ze zmiany koncentracji nośników ładunków lub ich ruchliwości. Jeżeli koncentracja nośników jest stała, to przyczyną wzrostu przewodnictwa z temperaturą jest wzrost ich ruchliwości. W fazie paraelektrycznej obserwuje się gwałtowny wzrost przewodnictwa związany z zanikiem struktury domenowej, a co za tym idzie centrów rozpraszania energii.

Zaobserwowano również zmiany w nachyleniu poszczególnych prostych dla badanych składów z obszaru fazy romboedrycznej jak i tetragonalnej. W przypadku ceramiki PZT 75/25 zmiany te są wyraźniejsze niż dla ceramiki PZT 25/75. Wyznaczenia wartości energii aktywacji (E_a) dokonano na podstawie analizy kątów nachylenia poszczególnych prostych dla obu składów w fazie ferroelektrycznej i paraelektrycznej. Wartości E_a wyznaczone dla składu PZT 75/25 są następujące: dla fazy ferroelektrycznej $E_a = 0.28 \pm 0.01 \text{ eV}$, dla fazy paraelektrycznej $E_a = 1.38 \pm 0.01 \text{ eV}$. Wartości E_a wyznaczone dla składu PZT 25/75 osiągają odpowiednio wartości: dla fazy ferroelektrycznej $E_a = 0.89 \pm 0.01 \text{ eV}$, dla fazy paraelektrycznej $E_a = 0.62 \pm 0.01 \text{ eV}$. Dla materiału ceramicznego PZT 75/25 widoczny jest znaczny skok wartości energii aktywacji procesu przewodzenia w porównaniu z PZT 25/75. Możliwe jest wyodrębnienie pewnych zakresów temperaturowych oraz związanych z nimi zmian E_a . W zakresie wysokotemperaturowym (500 - 650K) dla materiałów typu TRP zakłada się występowanie przewodnictwa elektronowego. W zakresie temperatur średnich (400 - 500K) zaobserwowano elektronowe przewodnictwo domieszkowe wywołane najprawdopodobniej przez redukcję tlenu. Wakanse tlenowe mogą przyłączać i oddawać elektrony, a ponadto mogą same brać udział w przewodnictwie, tworząc jonowo - dziurowe przewodnictwo. W ogólnym prądzie uczestniczą procesy związane ze zmianami polaryzacji spontanicznej i procesy związane z przepolaryzowaniem domen. Udziałem tych procesów tłumaczy się odstępstwa od liniowej zależności $\ln \sigma = f(1000/T)$ [10]. Wyliczone wartości energii aktywacji dla poszczególnych materiałów PZT potwierdzają złożony elektronowo - jonowy typ przewodnictwa w badanych materiałach o strukturze perowskitu.

Do temperatury około 383K obserwowano wyższe wartości przewodnictwa dla materiału PZT o większej zawartości PbZrO_3 . W wyższych temperaturach wzrasta przewodnictwo fazy bogatszej w PbTiO_3 . Niewątpliwie fakt ten związany jest ze strukturą wewnętrzną badanego materiału, głównie jego zdefektowaniem. Wzrost ilości defektów strukturalnych wpływa na zwiększenie ilości nośników ładunków elektrycznych w materiale ceramicznym.

Zmiany prądu przewodnictwa z czasem związane są z tworzeniem się ładunku przestrzennego wskutek zjawisk dyfuzyjnych (przy niejednorodnym rozmieszczeniu jonów), bądź wskutek gromadzenia się jonów w przelektrodowych

warstwach materiału tworzących tzw. polaryzację ładunku przestrzennego. Stwierdzono, że istotny wpływ na badane przewodnictwo ferroelektryków ma materiał elektrod. Przewodnictwo ceramiki PbTiO_3 zależy także od sposobu naniesienia elektrod. Przy nanoszeniu elektrod metodą wtapiania (wpalania) odpowiedniej pasty srebrnej metodą termiczną lub przez naporowanie srebra w próżni, wartości σ różniły się nieznacznie. Natomiast przy nanoszeniu pasty srebrnej „na zimno” przewodnictwo okazało się kilkakrotnie mniejsze, prawie w całym zakresie temperatur [10]. Udział w procesie przewodzenia elektronów wprowadzanych z elektrod powoduje w określonych warunkach powstawanie przyelektrodowej warstwy ładunku przestrzennego. W niektórych przypadkach, gdy mierzy się przewodnictwo próbki polikrystalicznej, w której ziarna stykają się na niewielkiej przestrzeni, oporność i spadek potencjału są całkowicie zlokalizowane na kontaktach ziaren i nie charakteryzują własności objętościowych kryształitów. Interpretacja danych uzyskanych w badaniach przewodnictwa elektrycznego dla materiałów polikrystalicznych jest bardzo złożona z uwagi na szczególne właściwości próbek niemonokrystalicznych. Poszczególne kryształy są na ogół otoczone warstwą powierzchniową, której własności elektryczne znacznie się różnią od własności fazy objętościowej. Pierwotną przyczyną występowania takich warstw powierzchniowych jest obecność ładunku powierzchniowego, zrównoważonego przez ładunek przestrzenny o znaku przeciwnym, zlokalizowany wewnątrz substancji tuż w pobliżu powierzchni. Również położenie poziomu Fermiego w punktach kontaktu ziaren jest uzależnione od ładunku powierzchniowego. Dlatego mierzone przewodnictwo spieków może być głównie wywołane zmianami ładunku powierzchniowego. Niektórzy autorzy uważają, że otrzymane dla spieków linie proste reprezentujące zależność $\ln\sigma = f(1/T)$ mogą być związane nie tyle z mechanizmami objętościowymi przewodnictwa kryształitów, ile raczej z energią aktywacji adsorpcji na powierzchni. W wysokich temperaturach należy uwzględnić także przewodnictwo gazu elektronowego występującego w przerwach między kryształitami, czyli w porach. Gaz elektronowy powstaje w porach na skutek emisji z kryształitów tlenkowych [10].

Z uwagi na złożony charakter mechanizmów przewodnictwa w materiałach typu PZT, badania tego zjawiska będą kontynuowane dla składów w szerokim zakresie zmiany zawartości PbTiO_3 w roztworze stałym PZT przy uwzględnieniu technologii otrzymywania materiału.

4. Wnioski

1. W celu zwiększenia możliwości praktycznego zastosowania materiałów ceramicznych typu PZT należy zwrócić uwagę na odpowiedni dobór składu chemicznego oraz metody otrzymywania.

2. Zmiany w składzie chemicznym (w zawartości PbTiO_3) w sposób znaczący wpływają na zmiany mikrostruktury PZT – ze wzrostem ilości PbTiO_3 obserwujemy wzrost ziaren.
3. W ceramicznym roztworze stałym PZT obserwujemy wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem zawartości PbTiO_3 . Znajduje to również odzwierciedlenie w mikrostrukturze materiału – wraz ze wzrostem zawartości PbTiO_3 zwiększa się rozmiar ziaren oraz zwiększa się zdefektowanie materiału. Powyższe defekty są odpowiedzialne za obserwowany wzrost przewodnictwa.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 3 T08D 040 27

LITERATURA

- [1] Szymański A., *Mineralogia techniczna*, PWN, Warszawa, 1997, 219-221
- [2] Surowiak Z., *Application of the sol – gel method for piezoceramic technology*, Molecular and Quantum Acoustics, **21**, 2000, 267 – 288
- [3] Osińska K., *Struktura i właściwości fizyczne ceramiki i cienkich warstw ferroelektrycznych PZT otrzymywanych metodą zolowo-żelową*, Prace Wydziału Techniki, **30**, Wydawnictwo UŚ, Katowice, 1997, 261-283
- [4] Zarycka A., J. Ilczuk, D. Czekał, *Application of the sol – gel method to deposition of thin films*, Materials Science – Poland, **Vol.21, No.4**, 2003, 439 – 443
- [5] Zarycka A., Zachariasz R., Ilczuk J., Chrobak A., *Internal friction related to the mobility of the domain walls in sol – gel derived PZT ceramics*, Materials Science – Poland, **Vol.23, No.1**, 2005, 159 – 165
- [6] Płońska M., Surowiak Z., *Wpływ koncentracji lantanu (x) na właściwości elektroceramiki x/65/35 PLZT*, Ceramics, **80**, 2003, 469 – 474
- [7] Dudek J., *Technologia, właściwości i zastosowania ceramiki ferroelektrycznej*, Wydawnictwo UŚ, Katowice, 1985, 67 – 69
- [8] Pampuch R., Błażewicz Górny G., *Materiały ceramiczne dla elektroniki*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1993, 47 – 60
- [9] Nocuń M., *Wprowadzenie do spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe, Kraków, 2003, 73-75
- [10] Hańderek J., *Wstęp do fizyki ferroelektryków*, Wydawnictwo UŚ, Katowice, 1971, 174 – 220