

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI PIEZOELEKTRYCZNE CERAMIKI TYPU PZT OTRZYMYWANEJ METODĄ ZOLOWO-ŻELOWĄ

JAN ILCZUK, ALDONA ZARYCKA, MAREK CZERWIEC

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa
ul. Żeromskiego 3, 41-200 Sosnowiec, POLSKA
tel./fax (032) 291-83-91; e-mail: azarycka@us.edu.pl

SYNTHESIS AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF PZT-BASED CERAMICS PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD

Abstract

In the present work, the synthesis and piezoelectric properties of PZT 65/35 and PZT 35/65 piezoceramics obtained by sol-gel method were investigated. The relationships between stoichiometry, microstructure and piezoelectric properties were studied for all samples.

1. Wstęp

Ceramiką PZT nazywane są roztwory o ogólnym wzorze: $(x)\text{PbTiO}_3$ - $(1-x)\text{PbZrO}_3$. Skład ilościowy tych dwóch składników można zmieniać w szerokim zakresie, tj. $x \approx (0-1)$. Zmiana wartości x wpływa w zasadniczy sposób na właściwości tych roztworów [1,2]. Daje to możliwości produkcji ceramiki o zestawie parametrów odpowiednich do różnorodnych zastosowań. Wprowadzenie dodatkowych składników poszerza zakres zastosowań piezoceramiki.

Rozwój współczesnej techniki powoduje wzrost wymagań stawianych materiałom ceramicznym. Na jakość otrzymywanych materiałów wpływają wszystkie etapy procesu technologicznego. Ze względu na duży ubytek ołowiu w temperaturze powyżej 1173 K, w ceramikach zawierających ołów, bardzo istotne jest spiekanie w jak najniższej temperaturze umożliwiające zachowanie stechiometrii składu. W klasycznej technologii ceramiki syntezę przeprowadza się w temperaturze ok. 1173 K, a spiekanie (nieraz kilkakrotne) w coraz wyższych temperaturach. Otrzymywanie ceramiki tą technologią prowadzi do naruszenia stechiometrii, powstawania wakansów, co w istotny sposób wpływa na parametry ceramiki [3].

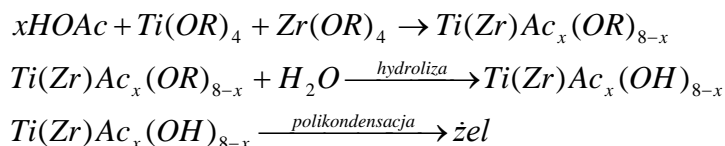
Zastąpienie syntezy prowadzonej reakcjami w fazie stałej syntezą chemiczną – metodą zołowo-żelową – umożliwia znaczne obniżenie temperatury syntezy i zachowanie stechiometrii. Dzięki otrzymaniu proszku po syntezie o jednorodnym składzie chemicznym i rozmiarach nanometrycznych oraz

zastosowaniu odpowiedniego sposobu zagęszczania otrzymana ceramika będzie charakteryzować się wysokimi wartościami parametrów piezoelektrycznych [4].

2. Eksperyment

Do badań wybrano ceramikę $(x)\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$ dla x wynoszącego 0,35 i 0,65. Zgodnie z diagramem fazowym dla ceramiki PZT badane składki należą do obszaru romboedrycznego ($x = 0,35$) i tetragonalnego ($x = 0,65$). Wybór materiału badań daje możliwość porównania właściwości piezoelektrycznych ceramiki z tych obszarów. Syntezę poszczególnych składków przeprowadzono metodą zolowo-żelową [5].

Do środowiska reakcji wprowadzono ołów w postaci octanu ołowiu (II) – $\text{Pb}(\text{COOCH}_3)_2$, tytan i cyrkon w postaci alkoholatów: n - propanolanu tytanu – $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$, n - propanolanu cyrkonu – $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$. Reakcje syntezy prowadzono w atmosferze argonu ogrzewając roztwór do temperatury bliskiej wrzenia. Otrzymany produkt reakcji poddano destylacji prostej celem usunięcia octanu propylu (ester). Po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej dodano odpowiedniego rozpuszczalnika, aby uzyskać roztwór (0,8 – 1) molowy. W celu stabilizacji roztworu alkoholatów dodano acetyloacetonu i poddano roztwór hydrolizie. W wyniku serii reakcji hydrolizowych uzyskano zol, który po przejściu w żel poddany był procesowi suszenia w temperaturze 573 K. Otrzymany proszek rozdrabniano, a następnie po dodaniu plastyfikatora formowano wypraski w kształcie dysków o wymiarach: średnicy – 10 mm, grubości – 3 mm i wypalano w temperaturze 873 K przez 4 godziny. Proces zolowo-żelowy przebiegał wg następujących reakcji [6,7]:



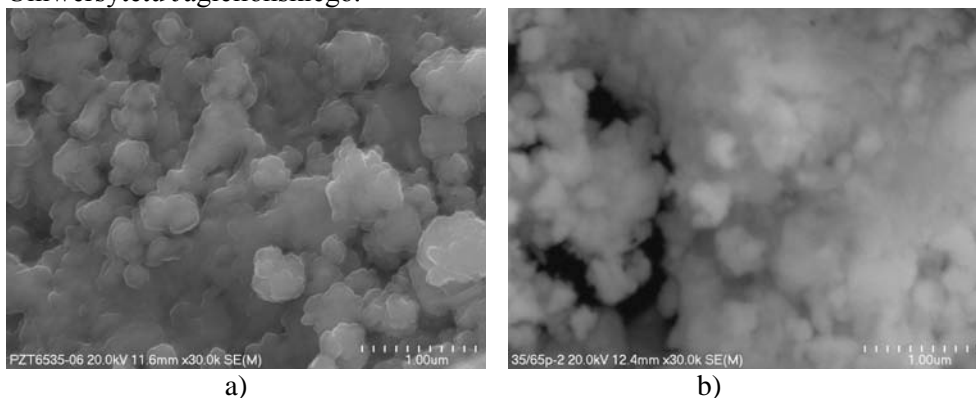
Z otrzymanego proszku sprasowano próbki i poddano je zagęszczaniu metodą prasowania na gorąco (2h w temperaturze 1500 K i ciśnieniu prasowania 20 MPa). Zewnętrzne warstwy spieczonych próbek szlifowano i polerowano. Po obróbce mechanicznej na próbki nanoszono elektrody przewodzące metodą wypalania pasty srebrnej.

Do pomiarów parametrów piezoelektrycznych metodą rezonansu – antyrezonansu próbki polaryzowano w temperaturze 400K, polem 20 kV/cm, przez 2 godziny.

3. Wyniki badań i dyskusja

Na Rys. 1 przedstawiono zdjęcia proszków wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu z emisją polową z zimną katodą HITACHI S-4700

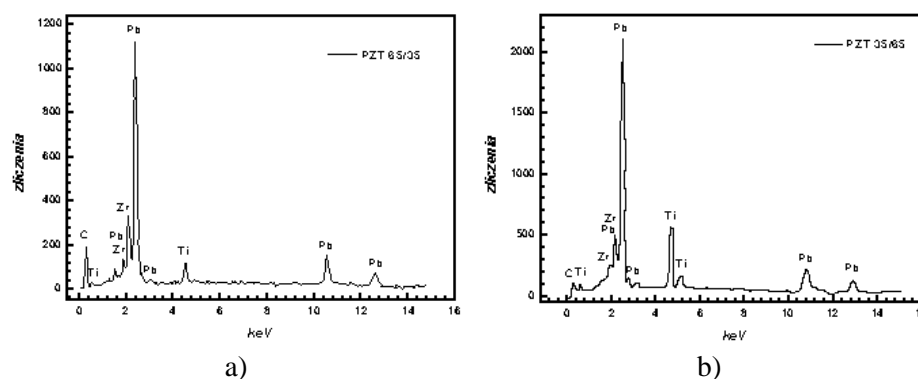
i systemu EDS NORAN VANTAGE wykonane w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej z Emisją polową i Mikroanalizy w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.



Rys. 1. Proszki ceramiczne PZT otrzymane metodą zolowo-żelową : a) PZT 65/35, b) PZT 35/65

Zastosowanie metody zolowo-żelowej umożliwia uzyskiwanie proszków ceramicznych o nanometrycznych rozmiarach ziaren. Ze względu na drobnoziarnistość otrzymanych proszków obserwujemy wytwarzanie się aglomeratów (rys.1).

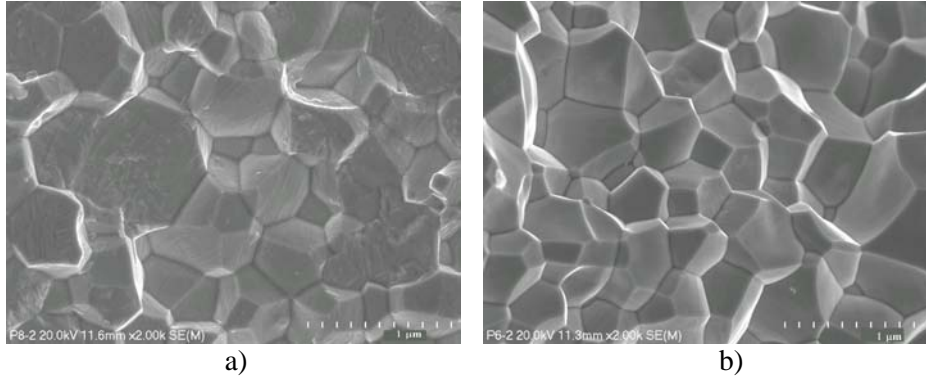
Przeprowadzono również analizę EDS (rys. 2) otrzymanych proszków ceramicznych, potwierdzającą homogeniczność – skład jakościowy - otrzymanych materiałów oraz zachowanie stechiometrii.



Rys.2 Widma EDS materiału proszkowego PZT otrzymanego metodą zolowo-żelową: a) PZT 65/35, b) PZT 35/65

Na rys.3 przedstawiono mikrostrukturę trawionych chemicznie powierzchni przelomów próbek ceramicznych PZT otrzymywanych metodą gorącego prasowania. Otrzymane próbki ceramiczne posiadają dobrze wykształcone, gęsto upakowane ziarna. Ceramika ta charakteryzuje się wysoką gęstością, bliskiej gęstości rentgenowskiej (98%) Dla składu w fazie

romboedrycznej (PZT 65/35) widoczne przełomy przez ziarna, natomiast dla składu w fazie tetragonalnej (PZT 35/65) przełom po granicach ziaren.



Rys. 3. Mikrostruktura ceramiki a) $\text{PbZr}_{0,65}\text{TiO}_{0,35}$ (faza romboedryczna), b) $\text{PbZr}_{0,35}\text{TiO}_{0,65}$ (faza tetragonalna) otrzymanych metodą gorącego prasowania

W tabeli 1 zestawiono wartości parametrów piezoelektrycznych dla badanych ceramik wyznaczonych metodą rezonansu – antyrezonansu.

Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_p dla próbek w kształcie dysków obliczono ze wzoru [8]:

$$k_p = \sqrt{\frac{n^2 - 1 + \nu^2}{2(1 + \nu)} \left(1 - \frac{f_r^2}{f_a^2}\right)}, \quad (1)$$

gdzie: f_a – częstotliwość antyrezonansu [Hz],

f_r – częstotliwość rezonansu [Hz],

ν – współczynnik Poissona,

n – najmniejszy dodatni pierwiastek równania cząstkowego.

Moduł piezoelektryczny d_{31} wyznaczono z zależności:

$$d_{31} = \frac{0,188 \cdot k_p}{\frac{d}{2} f_r} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}} \quad (2)$$

gdzie: ε – składowa tensora przenikalności elektrycznej,

ρ – gęstość,

d – średnica próbki.

Do obliczenia wartości prędkości dźwięku wykorzystano wzór:

$$v_R = \frac{f_r \cdot 2\pi r}{n} \quad (3)$$

gdzie: r – promień próbki,

n – najmniejszy dodatni pierwiastek równania cząstkowego.

Wartość podatności sprężystej S_{11}^E obliczono z zależności:

$$S_{11}^E = \frac{2 \cdot (d_{31})^2}{(k_p)^2 \cdot (1 - \nu) \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (4)$$

gdzie: ε_0 - przenikalność elektryczna próżni.

Wartość współczynnika Poissona ν oraz moduł g_{11} wyznaczono z zależności:

$$\nu = -\frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}, \quad (5)$$

$$g_{11} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T}, \quad (6)$$

Tabela 1. Wartości parametrów piezoelektrycznych uzyskanych dla badanej ceramiki PZT 65/35 i 35/65 otrzymanej metodą zolowo – żelową

Rodzaj parametru	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65})\text{O}_3$
Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_p	0,42	0,41
Poprzeczny współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_{31}	0,23	0,22
Moduł piezoelektryczny d_{31}	$48,2 \cdot 10^{-12}$ [C/N]	$36,6 \cdot 10^{-12}$ [C/N]
Prędkość dźwięku V_R	2278 [m/s]	2755 [m/s]
Podatność sprężysta S_{11}^E	$1,11 \cdot 10^{-11}$ [m ² /N]	$1,08 \cdot 10^{-11}$ [m ² /N]
Podatność sprężysta S_{12}^E	$-4,23 \cdot 10^{-12}$ [N/m ²]	$-4,21 \cdot 10^{-12}$ [N/m ²]
Moduł sprężystości C_{11}^E	$9,04 \cdot 10^{10}$ [N/m ²]	$9,22 \cdot 10^{10}$ [N/m ²]
Moduł g_{11}	$12,35 \cdot 10^{-3}$ [Vm/N]	$15,18 \cdot 10^{-3}$ [Vm/N]
Częstotliwość rezonansu f_r	304400 [Hz]	303500 [Hz]
Częstotliwość antyrezonansu f_a	327500 [Hz]	325500 [Hz]
Częstotliwość I overtone f_h	788400 [Hz]	785000 [Hz]
Współczynnik Poissona ν	0,38	0,38
Gęstość ρ	7764 [kg/m ³]	7758 [kg/m ³]

4. Wnioski

Uzyskane wartości parametrów piezoelektrycznych dla ceramiki PZT 65/35 oraz PZT 35/65 są porównywalne z parametrami ceramiki o bardziej złożonych składach. Wraz ze wzrostem koncentracji PbTiO_3 zaobserwowano spadek wartości modułu piezoelektrycznego d_{31} oraz wzrost wartości modułu g_{11} .

Zastosowanie metody zolowo-żelowej – pozwalającej uzyskać ceramikę o nanometrycznych rozmiarach ziaren jest w chwili obecnej jedną z najnowocześniejszych metod chemicznych otrzymywania ceramiki ferroelektrycznej. Wykorzystana w pracy metoda syntezy materiału ceramicznego pozwala na polepszenie właściwości aplikacyjnych bazowego roztworu stałego typu PZT.

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

Literatura

- [1] J. Dudek, M. Kossakowska, D. Bochenek, Z. Surowiak, Wpływ koncentracji PbTiO_3 na podstawowe parametry dielektryczne nanoceramiki PZT, XLVIII Otwarte Seminarium z Akustyki OSA 2001, 383 – 388 (2001).
- [2] J. Dudek, M. Kossakowska, L. Kozielski, Z. Surowiak, Wpływ koncentracji PbTiO_3 na podstawowe parametry piezoelektryczne nanoceramiki PZT, XLVIII Otwarte Seminarium z Akustyki OSA 2001, 389 – 392 (2001).
- [3] Z. Surowiak, D. Czekaj, E. G. Fesenko, O. N. Razumovskaya, L. A. Reznichenko, I. N. Zakharchenko, Influence of the chemical composition on the physical properties of PZT – type piezoceramic transducers, *Molecular and Quantum Acoustics*, 24,183-209, 2003.
- [4] Z. Surowiak, Application of the sol-gel method for piezoceramic technology, *Molecular and Quantum Acoustics*, 21, 267 – 288, 2000.
- [5] A. Zarycka, R. Zachariasz, B. Bruś, J. Ilczuk, Real structure of PZT type ceramics obtained by the sol-gel method, *Molecular and Quantum Acoustics*, 24, 255– 260, 2003.
- [6] W. Yang, PZT/PLZT ceramics prepared by hydrolysis and condensation of acetate precursors, *Ceramics International*, 27, 373-384, 2001.
- [7] H. Brunckova, L. Medvecký, J. Briancin, K. Saksl, Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol-gel process on the stoichiometry of PZT powders, *Ceramics International*, 30, 453-460, 2004.
- [8] A. Zarycka, B. Bruś, M. Płońska, J. Ilczuk, Analiza właściwości piezoceramiki PZT otrzymanej metodą zol-żel, 50 Otwarte Seminarium z Akustyki OSA , 323-326, 2003.