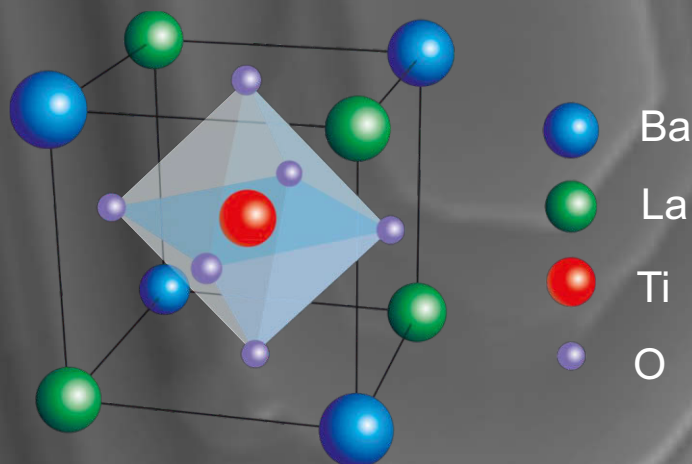


Beata Wodecka-Duś

Właściwości perowskitowej ceramiki ferroelektrycznej na bazie tytanianu baru



WYDAWNICTWO
UNIwersYTETU ŚLĄSKIEGO
KATOWICE 2017

Właściwości perowskitowej
ceramiki ferroelektrycznej
na bazie tytanianu baru

Prace Naukowe



Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach
nr 3650

Beata Wodecka-Duś

Właściwości perowskitowej
ceramiki ferroelektrycznej
na bazie tytanianu baru

Redaktor serii: Nauka o Materiałach
Piotr Kwapuliński

Recenzent
Dorota Szwagierczak

Redakcja: Anna Sakiewicz
Projekt okładki: Małgorzata Pleśniar
Korekta: Lidia Szumigala
Łamanie: Alicja Załęcka

Copyright © 2017 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336

ISBN 978-83-226-3247-5
(wersja drukowana)

ISBN 978-83-226-3248-2
(wersja elektroniczna)

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 11,5. Ark. wyd. 14,5. Papier offset.
kl. III, 90 g Cena 26 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: „TOTEM.COM.PL Sp. z o.o.” Sp.K
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

Spis treści

Wstęp	7
1. Analiza stanu wiedzy w zakresie tematu pracy	11
2. Metodyka	21
2.1. Analiza ziarnowa proszków	21
2.2. Analiza termiczna proszków	23
2.3. Badanie mikrostruktury i mikroanaliza rentgenowska	25
2.4. Badania struktury krystalicznej	28
2.5. Badania dielektryczne	29
2.6. Spektroskopia impedancyjna	31
2.7. Badania prądów piroelektrycznych i stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego	33
2.8. Badania piezoelektryczne	36
3. Technologia ceramiki BLT	41
3.1. Wytwarzanie ceramiki BLT w fazie stałej metodą konwencjonalną	42
3.1.1. Etap wstępny procesu technologicznego	42
3.1.2. Etap drugi procesu technologicznego — synteza	46
3.1.3. Etap trzeci procesu technologicznego — spiekanie	48
3.2. Wytwarzanie ceramiki BLT w fazie ciekłej metodą żolowo-żelową	49
3.2.1. Etap wstępny procesu technologicznego	49
3.2.2. Etap drugi procesu technologicznego — kalcynacja	52
3.2.3. Etap trzeci procesu technologicznego — spiekanie	56
3.3. Mikrostruktura i skład chemiczny ceramiki BLT	57
3.4. Struktura krystaliczna ceramiki BLT	66
4. Właściwości dielektryczne ceramiki BLT	73
4.1. Przenikalność elektryczna i straty dielektryczne ceramiki BLT otrzymanej metodą konwencjonalną	73
4.2. Przenikalność elektryczna i straty dielektryczne ceramiki BLT otrzymanej metodą żolowo-żelową	82
5. Właściwości elektryczne ceramiki BLT	89
5.1. Spektroskopia impedancyjna ceramiki BLT	89
5.1.1. Opis charakterystyk impedancyjnych ceramiki BLT otrzymanej metodą żolowo-żelową	96
5.1.2. Opis charakterystyk impedancyjnych ceramiki BLT otrzymanej metodą konwencjonalną	104

6. Właściwości piroelektryczne ceramiki BLT	111
6.1. Zmiany natężenia prądu piroelektrycznego w zależności od temperatury polaryzacji	111
6.2. Zmiany natężenia prądu piroelektrycznego od natężenia pola polaryzacji	112
7. Właściwości półprzewodnikowe elektroceramiki BLT4	117
7.1. Właściwości termorezystywne	117
7.2. Właściwości piezorezystywne	121
8. Domieszkowanie ceramiki BLT4 jonami żelaza	123
8.1. Wprowadzenie.	123
8.2. Technologia	125
8.2.1. Analiza termiczna proszków ceramicznych	125
8.2.2. Mikrostruktura i analiza EDS ceramiki BLTF	130
8.2.3. Struktura krystaliczna ceramiki BLTF	135
8.3. Właściwości dielektryczne ceramiki BLTF	136
8.4. Spektroskopia impedancyjna ceramiki BLTF	140
8.5. Temperaturowe zmiany przewodnictwa stałoprądowego ceramiki BLTF	148
8.6. Procesy przepolaryzowania ceramiki BLTF	150
8.7. Właściwości piezoelektryczne ceramiki BLTF	151
9. Możliwości aplikacyjne ceramiki BLT	155
Podsumowanie	159
Wnioski końcowe	165
Bibliografia	167
Summary	183
Резюме	184

Wstęp

W rodzinie ceramicznych materiałów inteligentnych szczególne miejsce zajmują ferroelektryki o strukturze typu perowskitu ABO_3 , będące bazą do budowy różnego rodzaju sensorów, aktuatorów i przetworników, a także elementów ferroelektrycznych pamięci. Tego typu urządzenia znajdują zastosowania m.in. w: elektronice, informatyce, technice laserowej, fizyce nadprzewodników, technice kosmicznej i militarnej oraz w układach diagnostyki medycznej.

Właściwości ferroelektryczne zostały po raz pierwszy odkryte w 1921 roku w monokrystalicznej soli Seignette'a. W 1943 roku właściwości ferroelektryczne odkryto w tytanianie baru i od tego czasu obserwuje się nieustanny rozwój badań nad nim. Ceramika $BaTiO_3$ jako materiał bezołowiowy jest jednym z pierwszych i najbardziej rozpowszechnionych materiałów o właściwościach ferroelektrycznych, który przeżywa swój renesans we współczesnym świecie. Dzięki swojej budowie komórki elementarnej krystalizującej w strukturze typu perowskitu i ze względu na wysoką stałą dielektryczną jest wykorzystywana jako składnik elementów dla elektroniki i mechatroniki.

Zastosowanie w miejsce czystego $BaTiO_3$ jego roztworu stałego z tytanianem lantanu $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$, nazywanego w skrócie BLT, powoduje znaczne obniżenie wartości właściwej oporności elektrycznej w temperaturze pokojowej, zmienia charakter zależności $\rho(T)$ oraz powoduje silny wzrost wartości przenikalności elektrycznej, zwłaszcza w $T = T_C$. W wytworzonych roztworach stałych tytanianu baru lantanu zostały osiągnięte ekstremalnie wysokie wartości przenikalności elektrycznej w niskich temperaturach, co daje szerokie zastosowania praktyczne. Wprowadzenie od struktury krystalicznej BLT jonów żelaza powoduje dodatkowo otrzymanie wysokich parametrów piezoelektrycznych.

Szczególne możliwości aplikacyjne omawianych materiałów stwarzają ultrakondensatory o ekstremalnie stałej dielektrycznej, przeznaczone do magazynowania energii, znajdujące zastosowanie przykładowo jako urządzenia do gromadzenia energii elektrycznej z możliwością jej szybkiego użycia w medycynie lub w technologiach odnawialnych źródeł energii. W świetle dyrektyw unijnych ograniczających użycie szkodliwych substancji w elektronice w pełni uzasadniony jest rozwój materiałów o składzie przyjaznym naturalnemu środowisku, a więc nieposiadających ołowiu.

Niniejsza praca przedstawia szerokie spektrum wyników własnych i oryginalnych prac badawczych, zebranych w kolejnych rozdziałach, z których każdy stanowi oddzielną część, łączącą się w jedną spójną całość, stanowiącą monografię habilitacyjną. Kolejne rozdziały przedstawiają analizę stanu wiedzy w zakresie tematu pracy, metodykę badań, technologię wytwarzania, analizę mikrostruktury i struktury krystalicznej, właściwości dielektryczne, elektryczne, piro-, termo- i piezoelektryczne oraz potencjalne zastosowania otrzymanej ceramiki na bazie tytanianu baru domieszkowanego i niedomieszkowanego lantanem i żelazem.

Prowadzone przez Autorkę w ostatnich latach badania, które zostały opisane na stronach niniejszej monografii, można podzielić na cztery główne etapy:

- pierwszy etap miał na celu wyłonienie z otrzymanych różnymi metodami materiałów ceramiki posiadającej optymalne z aplikacyjnego punktu widzenia właściwości;
- drugi etap miał na celu dokładniejsze zbadanie właściwości ceramiki (BLT) otrzymanej metodą konwencjonalną, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości piroelektrycznych i piezoelektrycznych;
- w ramach trzeciego etapu prowadzono badanie właściwości termorezystywnych i piezorezystywnych wybranej ceramiki BLT4;
- badania podjęte w ramach realizacji ostatniego, czwartego etapu miały na celu zróżnicowanie i zoptymalizowanie zadanych parametrów materiałowych ceramiki bazowej BLT4.

Porównanie otrzymanych wyników badań okazuje się niezwykle interesujące i dotychczas niespotykane w literaturze przedmiotu. Należy podkreślić, że głównym celem pracy była optymalizacja składu chemicznego i warunków technologicznych otrzymywania bezołowiowych materiałów na osnowie tytanianu baru do budowy ultrakondensatorów i sensorów wykorzystywanych w układach mechatronicznych. Wytworzone materiały półprzewodnikowe na bazie domieszkowanego BaTiO_3 , o ekstremalnej wartości przenikalności elektrycznej i dodatnim temperaturowym współczynnikiem rezystywności, wykazujące właściwości pozystorowe, piezorezystywne i piezoelektryczne, stanowią cenne źródło aplikacyjne w szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

Praca naukowa była częściowo finansowana przez J.M. Rektora UŚ w latach 2008—2009 w ramach badań własnych (projekt nr BW/KM/235/08 pt. „Sensory termo- i piezorezystywne na bazie półprzewodnikowej ceramiki BaTiO_3 ”), ze środków na naukę w latach 2010—2013 przez NCN, jako projekt badawczy nr N N507 494338 pt. „Wpływ warunków otrzymywania i koncentracji La na termo- i piezorezystywne właściwości półprzewodnikowej ceramiki BaTiO_3 ”, oraz w latach 2015—2016 jako projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia NCBR i NCN nr TANGO1/269499/NCBR/2015 pt. „Konstrukcja ultrakondensatora z wykorzystaniem ceramiki bezołowiowej”, których byłam kierownikiem.

Pragnę wdzięcznie podziękować wszystkim, bez których pomocy niniejsza praca nie powstałaby: dr hab. Małgorzacie Adamczyk-Habrajskiej i mgr. Sławomirowi Kaptaczowi z Instytut Technologii i Mechatroniki oraz dr. hab. Tomaszowi Goryczce z Zakładu Badań Strukturalnych Instytutu Nauki o Materiałach. Pragnę również podziękować panu prof. dr. hab. Jiřímu Erhartowi z Uniwersytetu Technicznego w Libercu za stworzenie wspaniałej atmosfery naukowej i możliwości przeprowadzenia badań piezoelektrycznych. Dziękuję również serdecznie koleżankom i kolegom z Zakładu Elektroceramiki i Mikromechatroniki za okazaną mi życzliwość, pomoc i cenne wskazówki.

Pragnę podziękować mojemu mężowi Jarosławowi za wsparcie i wiarę we mnie oraz moim córkom, Sandrze i Pauli, za cierpliwość i zrozumienie.

Beata Wodecka-Duś

Properties of perovskite ferroelectric ceramics on the basis of barium titanate

Summary

This book is a habilitation monography, devoted mostly to ferroelectric perovskite ceramics, on a warp of barium titanate, both undoped and doped with lanthanum and iron ions. It includes original results of BaTiO_3 (BT), $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (BLT) and $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (BLTF) ceramics properties analysis of the material obtained using conventional and sol-gel preparing methods. In particular the Author has focused on microstructure and crystalline structure of the material, as well as dielectric, electric, pyroelectric, thermo- and piezoresistive features of the obtained samples along with potential application possibilities.

The conducted analysis has led to obtaining a new, semiconductive ceramics material — $\text{Ba}_{0,996}\text{La}_{0,004}\text{Ti}_{0,999}\text{O}_3$ (BLT4), with a colossal dielectric permittivity value. As its dielectric loss level is relatively low at the same time, the material can be considered as an alternative filler of ultracapacitors. Piezoresistive properties in a room temperature have also been observed for the investigated ceramics, so it can be assumed that the material could become a core of piezoresistive pressure sensors. Moreover, samples presented in the book exhibit posistor properties in the temperatures above Curie temperature, which makes them adequate for application in PTCR temperatures (*Positive Temperature Coefficient of Resistivity*). Doping barium titanate with iron ions leads to the significant improvement in piezoelectric properties, which translates into e.g. major increase of d_{33} piezoelectric coefficient. That puts the discussed ceramics material among lead-free materials which are tough competition for PZT-type ceramics, used for obtaining lead-free piezoelectrics.

An additional asset of the synthesized materials is an economic, and environment-friendly technology of obtaining. The discussed construction materials would be successfully applied in innovative electronic components, dedicated to applications in modern mechatronic and automatic systems.

Keywords: ferroelectric ceramics, perovskite ceramics, barium titanate, lanthanum barium titanate, sol-gel method, impedance spectroscopy, PTCR effect, piezoresistive effect, piezoelectric effect.

Беата Водеца-Дусь

Свойства перовскитовой сегнетокерамики на основе титаната бария

Резюме

Книга адресована прежде всего читателям, интересующимся проблемами, связанными с сегнетоэлектрической керамикой со структурой перовскита. Главную тему работы составляет исследование керамического титаната бария чистого BaTiO_3 (BT), а также допированного лантаном $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (BLT) и железом $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (BLTF). Керамические материалы были подготовлены двумя способами, а именно:

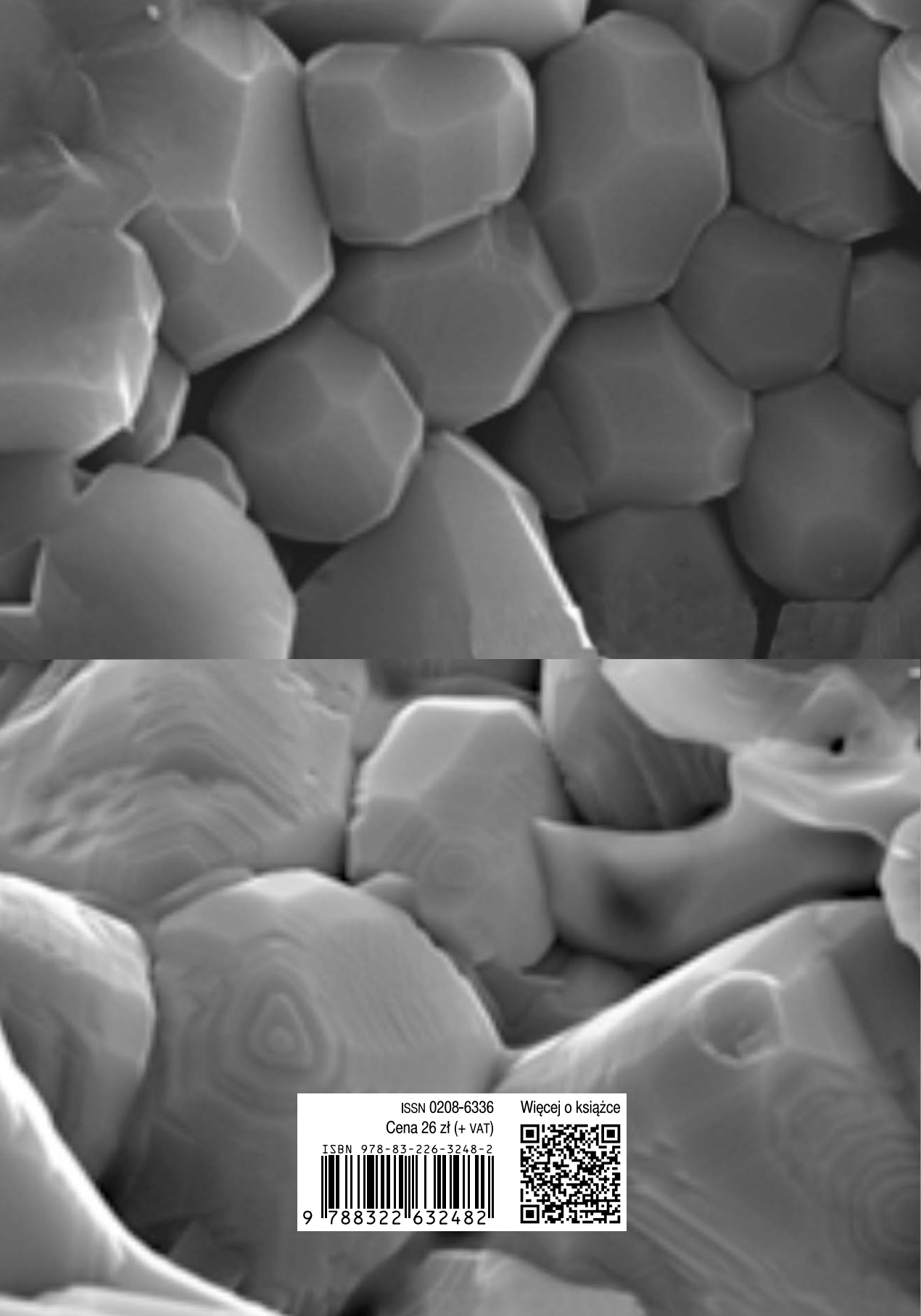
- обычным методом смешивания оксидов и карбонатов,
- методом золь-гель.

Внимание автора сосредоточивается на влиянии примесей лантана и железа на микроструктуру, кристаллическую структуру исследованных соединений. Кроме того, автор обращает внимание на диэлектрические и электрические свойства, пироэлектрические токи, пьезоэлектрический эффект. Проведенное исследование показывает, что эти материалы обладают также пьезорезистивными свойствами. Этот факт делает керамику очень привлекательной с точки зрения применения.

Описанные на страницах этой книги исследования привели к созданию нового полупроводникового керамического материала $\text{Ba}_{0,996}\text{La}_{0,004}\text{Ti}_{0,999}\text{O}_3$ (BLT4) с гигантской величиной диэлектрической проницаемости и с относительно низкой диэлектрической потерей. Эти свойства определяют его использование в качестве альтернативного заполнения суперконденсаторов. Кроме того, данная керамика проявляет пьезорезистивные свойства при комнатной температуре, что может сделать её основным материалом для создания пьезорезистивных датчиков давления. Выше температуры юри керамика выявляет позисторные свойства, что делает её привлекательной для терморезисторов PTCR (анг. — *Positive Temperature Coefficient of Resistivity*). Допирование керамики титаната бария ионами лантана и железа влияет на значительное улучшение пьезоэлектрических свойств, что связано, в частности, с существенным увеличением пьезоэлектрического коэффициента d_{33} . В результате керамику BLT4, допированную железом, можно разместить в группе бессвинцовых керамических материалов, которые конкурируют с керамикой PZT-типа.

Дополнительным преимуществом синтезированного материала являются экономичные и экологические условия технологии. Обсуждаемые строительные материалы успешно используются в инновационных электронных компонентах, предназначенных для применения современных мехатронических и автоматических системах.

Ключевые слова: сегнетокерамика, перовскитовая керамика, титанат бария, титанат лантана, золь-гель-метод, импеданская спектроскопия, эффект PTCR, эффект пьезорезиста, пьезоэлектрический эффект.



ISSN 0208-6336
Cena 26 zł (+ VAT)

Więcej o książce

ISBN 978-83-226-3248-2



9 788322 632482

