



You have downloaded a document from  
**RE-BUS**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Wpływ technologii wytwarzania na stopień rozmycia ferroelektrycznych przemian fazowych w ceramice typu PZT

**Author:** Julian Dudek, Dariusz Bochenek

**Citation style:** Dudek Julian, Bochenek Dariusz. (2010). Wpływ technologii wytwarzania na stopień rozmycia ferroelektrycznych przemian fazowych w ceramice typu PZT. "Materiały Ceramiczne" (Vol. 62, nr 3 (2010) s. 393-399).



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

# Wpływ technologii wytwarzania na stopień rozmycia ferroelektrycznych przemian fazowych w ceramice typu PZT

JULIAN DUDEK, DARIUSZ BOCHENEK

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa,  
ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec  
e-mail: dariusz.bochenek@us.edu.pl

## Streszczenie

Materiałem użytym do badań wpływu technologii wytwarzania na stopień rozmycia przemiany fazowej w ceramice ferroelektrycznej były domieszkowane roztwory stałe typu PZT. W pracy wykazano, że o stopniu rozmycia przemian fazowych w PZT decydują głównie dwa czynniki: fluktuacje składu w mikroobjętościach ceramiki oraz niejednorodność rozkładu defektów i naprężeń mechanicznych. Na te dwa czynniki z kolei duży wpływ mają stosowane warunki technologiczne.

Przy porównywaniu stopnia rozmycia przemian fazowych różnych materiałów ceramicznych typu PZT istotnym jest zastosowanie tego samego kryterium.

**Słowa kluczowe:** rozmyta przemiana fazowa, ceramika PZT, domieszkowanie, właściwości dielektryczne, ferroelektryczność

## THE INFLUENCE OF PRODUCTION TECHNOLOGIES ON A DEGREE OF FERROELECTRIC DIFFUSE PHASE TRANSITION IN THE PZT CERAMICS

Admixed solid solutions of the PZT type were used as a material to test the influence of ceramic material production technologies on the degree of diffuse phase transition. It has been shown in the work that two main factors decide about the degree of diffuse phase transition in PZT, that is composition fluctuations in the ceramic micro-volumes and heterogeneity in the distribution of defects and mechanical stresses. Technological conditions have a great influence on the two factors above.

While comparing the degree of diffuse phase transition for different ceramic materials of the PZT type it is important to use the same criterion.

**Keywords:** Diffuse phase transition, PZT ceramics, Admixing, Dielectric properties, Ferroelectricity

## 1. Wprowadzenie

Pojęcie rozmytych przemian fazowych w ferroelektrykach zostało wprowadzone przez Smoleńskiego i Isupowa w wyniku badań właściwości dielektrycznych w przypadku ceramicznych roztworów stałych  $Ba(Ti,Sn)O_3$  o strukturze perowskitu [1].

Prowadzone już w latach sześćdziesiątych intensywne badania temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej w ferroelektrycznych roztworach stałych o strukturze perowskitu pokazały, że charakteryzują się one rozmytymi przemianami fazowymi [2-4]. Maksima  $\epsilon(T)$  nie są tak „ostre” jak w ferroelektrycznych monokryształach, czy nawet niedomieszkowanej dobrej jakości ceramice  $BaTiO_3$  lub  $PbTiO_3$ , gdzie przemiana fazowa zachodzi w ściśle określonej temperaturze zwanej temperaturą Curie ( $T_c$ ). Rozmycie przemiany fazowej objawia się zmniejszeniem wysokości maksimum  $\epsilon(T)$  i jego rozciągnięciem na szerszy zakres temperatur. W ferroelektrykach z rozmytymi przemianami fazowymi punkt Curie przeradza się w obszar Curie [5], a temperaturę odpowiadającą maksimum  $\epsilon$  oznacza się przez  $T_m$ , zamiast  $T_c$ . W ferroelektrykach z punktową przemianą fazową

( $T_m = T_c$ ) następuje przejście z fazy ferroelektrycznej w fazę paraelektryczną. W rozmytych przemianach fazowych do zależności  $\epsilon(T)$  powyżej  $T_m$  nie stosuje się prawo Curie-Weissa:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{C}(T - T_o) \quad (1)$$

lecz prawo

$$\frac{1}{\epsilon} = A + B(T - T_o)^m \quad (2)$$

gdzie:

$C$ ,  $T_o$  – stała i temperatura Curie-Weissa,

$A$ ,  $B$  – stałe,

$m$  – przyjmuje wartości 1,5–2,0 [5].

Drugą oznaką rozmycia przemiany fazowej poza spłaszczeniem maksimum  $\epsilon(T)$ , jest istnienie powyżej  $T_m$  polaryzacji spontanicznej ( $P_s$ ) i towarzyszących jej zjawisk [6-7].

Według Isupowa przyczynami rozmycia przemian fazowych są fluktuacje składu w mikroobjętościach ceramiki oraz niejednorodności rozkładu defektów i naprężeń mechanicznych w ziarnach [1, 5].

Tabela 1. Wartości mikrodeformacji ( $\Delta d/d$ ), rozmiarów obszaru koherentnego rozpraszania ( $D$ ) i szerokości obszaru ferroelektrycznej przemiany fazowej ( $\Delta T_c$ ).

Table 1. Values of micro-deformations,  $\Delta d/d$ , area sizes of coherent diffusion,  $D$ , and width of a ferroelectric phase change area,  $\Delta T_c$ .

| Symbol próbki, $x$ - stężenie | $\Delta d/d \times 10^{-4}$ | $D$ [nm] | $\Delta T_c$ [K] |
|-------------------------------|-----------------------------|----------|------------------|
| 1C - $x = 0,05$               | 1,3                         | 65       | 85               |
| 2C - $x = 0,10$               | 3,1                         | 85       | 96               |
| 3C - $x = 0,20$               | 7,1                         | 90       | 135              |
| 4C - $x = 0,30$               | 12,0                        | 50       | 185              |

Czynniki te mogą być centrami tworzenia się nowej fazy w temperaturach nawet dość odległych od temperatury Curie ( $T_c$ ). Autorzy wielu prac opisywali rozmyte przemiany fazowe przedstawiając ich modele fizyczne [3, 8-10]. Ich założenia przedstawiono w pracy [11]. Autorzy tej pracy przedstawili również własny strukturalny model rozmycia przemian fazowych wiążący rozmycie z mikrodeformacjami struktury ( $\Delta d/d_{hkl}$ ). Mikrodeformacja  $\Delta d/d_{hkl}$  to średnia wartość względnych zmian odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  w kierunku normalnej do rodziny płaszczyzn  $[hkl]$  wewnątrz bloku (kryształitu). Mikrodeformacje są uwarunkowane niejednorodnymi polami mechanicznymi naprężeń wokół liniowych i płaskich defektów struktury.

Dobrą ilustracją zależności stopnia rozmycia przemiany fazowej od wartości mikrodeformacji jest Rys. 1 wraz z wynikami zawartymi w Tabeli 1. Przedstawiają one zależność przenikalności elektrycznej od temperatury w przypadku roztworów stałych  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$  ( $x = 0,05, 0,10, 0,20$  i  $0,30$ ), dla których, wyznaczone z badań rentgenowskich, wartości mikrodeformacji zawiera Tabela 1. Widać, że wzrost stężenia  $x$  drugiego składnika w roztworze stałym powoduje niewielkie podwyższenie (ok. 25 K) temperatury  $T_m$  (temperatura maksimum krzywej  $\epsilon(T)$ ) i silne rozmycie przemiany fazowej. Zakres temperatury  $\Delta T_c$ , w którym zachodzi przemiana fazowa wyznaczony został metodą opisaną w pracy [12]:

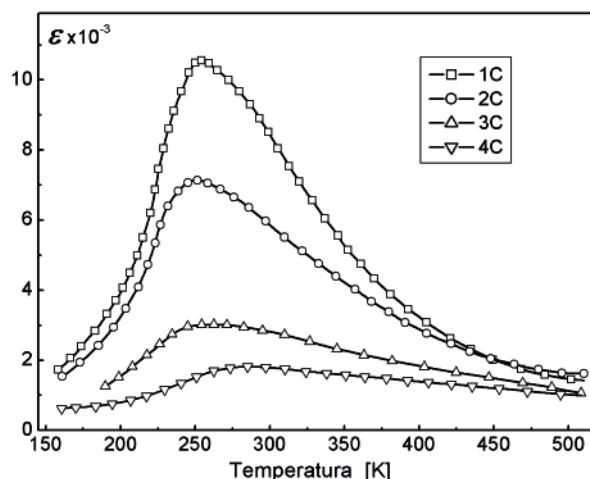
$$\Delta T_c = \frac{T_m - T_{1/2}}{\epsilon_{\max} - \epsilon_r} \quad (3)$$

gdzie:  $T_m$  – temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej ( $\epsilon_{\max}$ ),

$\epsilon_r$  – przenikalność elektryczna w temperaturze pokojowej,

$T_{1/2}$  – temperatura, w której  $\epsilon = \frac{1}{2}(\epsilon_{\max} - \epsilon_r)$ .

Z Rys.1 i Tabeli 1 wynika, że zakres temperatury  $\Delta T$  wiąże się ściśle z wartościami mikrodeformacji  $\Delta d/d_{hkl}$ . Próbkę, w których występują większe mikrodeformacje wykazują większy stopień rozmycia przemiany fazowej. Taką zależność przedstawiają wyniki badań ceramiki  $0,95(0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + 0,1\text{PbTiO}_3) + 0,05\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$ . Należy dodać, że próbki do omawianych badań były przygotowane w jednakowy sposób, a optymalne warunki spiekania ceramiki metodą prasowania na gorąco dobrano eksperymentalnie.



Rys. 1. Zależność charakterystyk  $\epsilon(T)$  ceramicznych próbek o składzie  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$  od wartości mikrodeformacji: 1C)  $x = 0,05$ ,  $\Delta d/d = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ; 2C)  $x = 0,10$ ,  $\Delta d/d = 3,1 \cdot 10^{-4}$ ; 3C)  $x = 0,20$ ,  $\Delta d/d = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ; 4C)  $x = 0,30$ ,  $\Delta d/d = 12,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $E_0 = 10^4$  V/m,  $\nu = 10$  kHz.

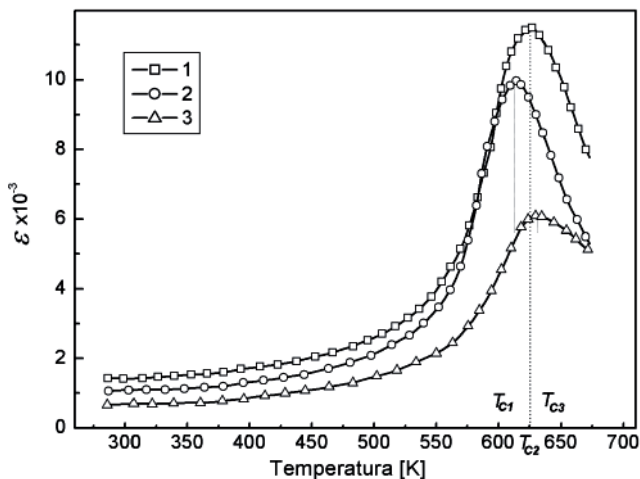
Fig. 1. Dependence of  $\epsilon(T)$  characteristics for ceramic specimens with the composition  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbW}_{1/2}\text{Cd}_{1/2}\text{O}_3$  on micro-deformation values: 1C)  $x = 0,05$ ;  $\Delta d/d = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ; 2C)  $x = 0,10$ ,  $\Delta d/d = 3,1 \cdot 10^{-4}$ ; 3C)  $x = 0,20$ ,  $\Delta d/d = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ; 4C)  $x = 0,30$ ,  $\Delta d/d = 12,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $E_0 = 10^4$  V/m,  $\nu = 10$  kHz.

## 2. Czynniki technologiczne wpływające na rozmycie przemiany fazowej

### 2.1. Technologia spiekania

Do najczęściej stosowanych metod spiekania ceramiki typu PZT należą metoda swobodnego spiekania i metoda prasowania na gorąco. Wybór metody spiekania wpływa na wartości mierzonych parametrów. Przykładem tego są przedstawione na Rys. 2 charakterystyki  $\epsilon(T)$  otrzymane dla ceramiki  $(\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  [13]. Krzywa 1 dotyczy ceramiki otrzymanej metodą prasowania na gorąco w warunkach, gdy spiekana próbka poddawana była działaniu ciśnienia 20 MPa od początku ogrzewania, a czas wytrzymywania w maksymalnej temperaturze  $T_s = 1493$  K wynosił  $t_s = 80$  min (metoda DP). Krzywa 2 odpowiada próbce spiekanej w tej samej temperaturze przez  $t_s = 80$  min, przy ciśnieniu 20 MPa od chwili, gdy próbka osiągnęła  $T_s = 1493$  K (metoda SP). Krzywa 3 dotyczy próbki spiekanej metodą konwencjonalną. Identyczny kształt krzywych 1 i 2 powyżej maksymalnych temperatur  $T_{c1}$  i  $T_{c2}$  wskazuje na niewielkie różnice w rozmyciu przemiany fazowej. Różnice wartości  $\epsilon$  wynikają z różnych wielkości i ukształtowania ziaren ceramiki [13]. Niższe wartości  $\epsilon$  zaobserwowane na krzywej 3 w całym badanym zakresie temperatur i spłaszczone, szerokie maksimum świadczy o znacznym rozmyciu przemiany fazowej w przypadku ceramiki spiekanej metodą konwencjonalną (spiekanie swobodne). Inne badania ceramiki typu PZT potwierdzają powyższą zależność – próbki o niższej gęstości i gorszej graniastości ziaren wykazują silniejsze rozmycie przemiany fazowej [14-15].

Na rozmycie przemiany fazowej ma także wpływ stopień zagęszczenia proszku w przygotowanych do spiekania wy-



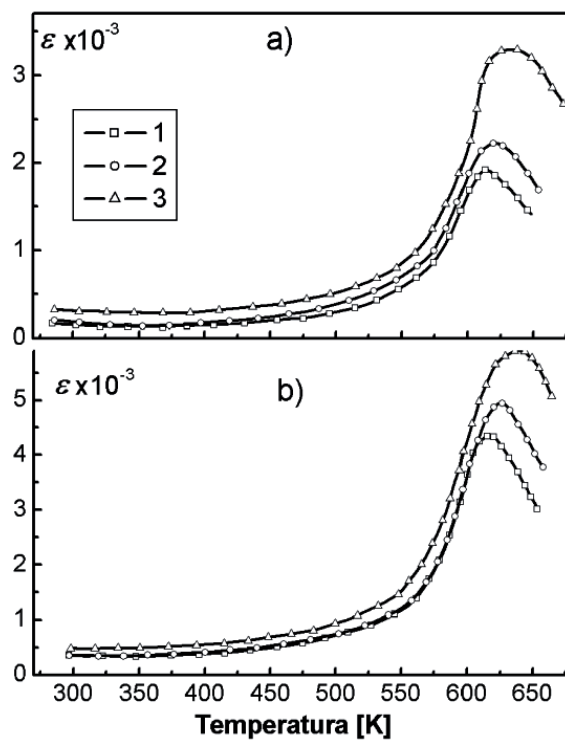
Rys. 2. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej dla ceramiki  $(Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.46}Ti_{0.54}) + 0,25\%$  wag.  $Cr_2O_3$  otrzymanej w różnych warunkach: 1) – prasowanie na gorąco metodą DP, 2) – prasowanie na gorąco metodą SP, 3) – spiekana konwencjonalnie.  
 Fig. 2. Temperature changes of electric permittivity for ceramic  $(Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.46}Ti_{0.54}) + 0.25\%$  wt%  $Cr_2O_3$  obtained in various conditions: 1) – hot pressing by method DP, 2) – hot pressing by method SP, 3) – conventional sintering.

praskach, a także grubość próbek przygotowanych do pomiaru przenikalności elektrycznej. Ilustracją tej zależności jest Rys. 3. Większe zagęszczenie proszku przy spiekaniu konwencjonalnym wpływa na wartość  $\epsilon$  szczególnie w obszarze rozmytych przemian fazowych, których stopień rozmycia wyraźniej się uwidacznia przy badaniu cienkich próbek (Rys. 3b), co autorzy pracy [13] tłumaczą silniejszym wpływem na wartości  $\epsilon$  warstw przyelektrodowych, których rola wzrasta wraz ze zmniejszaniem grubości próbek.

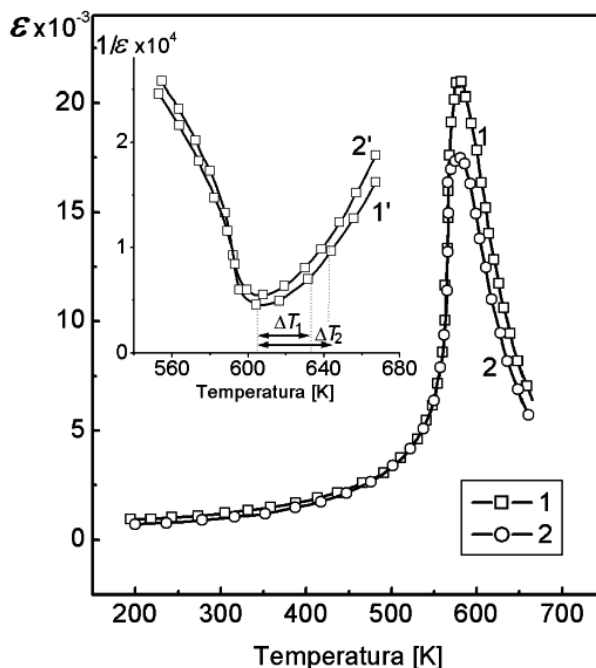
**2.2. Wpływ obróbki powierzchni próbek i rodzaju elektrod**

Sposób przygotowania powierzchni próbek przed nałożeniem elektrod wpływa także na stopień rozmycia przemiany fazowej. Przekonującym potwierdzeniem wpływu jakości powierzchni czynnej próbek w kształcie krążków o grubości 0,5 mm i średnicy 5 mm są wyniki badań przedstawione na Rys. 4.

Charakterystyki  $\epsilon(T)$  i  $1/\epsilon(T)$  otrzymane zostały dla ceramiki typu PZT domieszkowanej kobaltom (CTS-23), spiekanej metodą prasowania na gorąco. Krzywe 2 i 2' dotyczą próbek, których powierzchnie przed nałożeniem elektrod były szlifowane na papierze drobnoziarnistym, natomiast krzywe 1 i 1' dotyczą próbek, których powierzchnie były dodatkowo polerowane pastą polerską. Widoczne różnice między tymi krzywymi wskazują na różny stopień rozmycia przemiany fazowej w próbkach szlifowanych i próbkach dodatkowo polerowanych. Wyznaczony stopień rozmycia z obszaru niestosowności prawa Curie-Weissa (z zależności  $1/\epsilon(T)$ ) dla próbek polerowanych wynosi  $\Delta T_1 = 20$  K, a dla próbek szlifowanych  $\Delta T_2 = 30$  K. Silniejszy wpływ obróbki powierzchni próbki na jej właściwości wykazuje ceramika charakteryzująca się silniejszym rozmyciem przemiany, np. ceramika PLZT 9/65/35 [16]. Przedstawione na Rys. 5 zależności  $\epsilon(T)$  i  $1/\epsilon(T)$  wskazują na znaczne różnice w rozmyciu przemian fazowych, a także w wartościach przenikalności elektrycznej (krzywe a i b) w całym zakresie pomiarowym. Krzywe a i c dotyczą próbek,

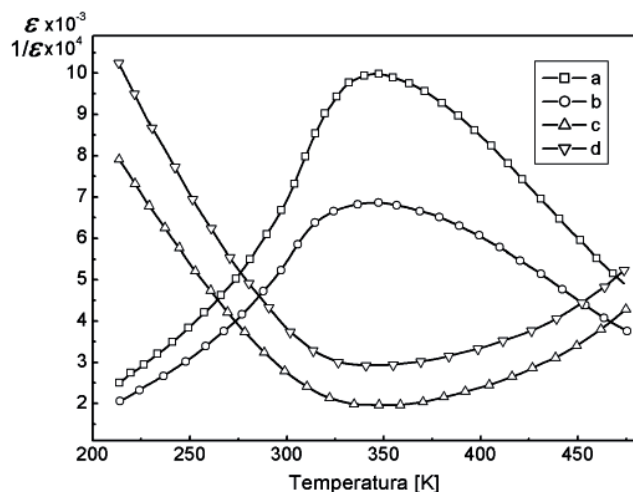


Rys. 3. Temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej ( $\epsilon$ ) próbek PZT o grubości: a) 0,2 mm, b) 0,9 mm, otrzymanych przy ciśnieniach prasowania: 1) – 34 MPa, 2) – 265 MPa, 3) – 527 MPa.  
 Fig. 3. Temperature changes of electric permittivity ( $\epsilon$ ) of the PZT specimens with different thickness: a) 0.2 mm, b) 0.9 mm, obtained under a compacting pressure of: 1) – 34 MPa, 2) – 265 MPa, 3) – 527 MPa.

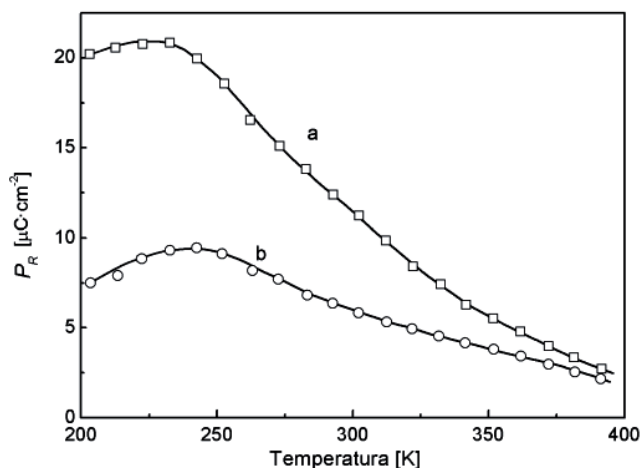


Rys. 4. Zależność  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  i  $1/\epsilon(T)$  dla próbek ceramiki CTS-23: krzywe 1 i 1' – powierzchnie polerowane, 2 i 2' – powierzchnie szlifowane.  
 Fig. 4. Relationship between  $\epsilon/\epsilon_0(T)$  and  $1/\epsilon(T)$  for samples of CTS-23 ceramics: curves 1 and 1' – polished surfaces, curves 2 and 2' – ground surfaces.

których powierzchnie przed nałożeniem elektrod były szlifowane i polerowane, natomiast krzywe b i d próbek o powierzchniach tylko szlifowanych. Elektrodami były naporowane warstwy Al, na które nałożono pastę Ag na zimno.



Rys. 5. Zależność przenikalności elektrycznej i odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury ceramiki PLZT 9/65/35 w procesie ogrzewania próbek o powierzchniach polerowanych (krzywe a i c) oraz o powierzchniach szlifowanych (krzywe b i d).  
Fig. 5. Dependence of electric permittivity and the converse of electric permittivity on the PLZT 9/65/35 ceramic temperature in a heating process for specimens with polished surfaces (curves a and c), and with ground surfaces (curves b and d).



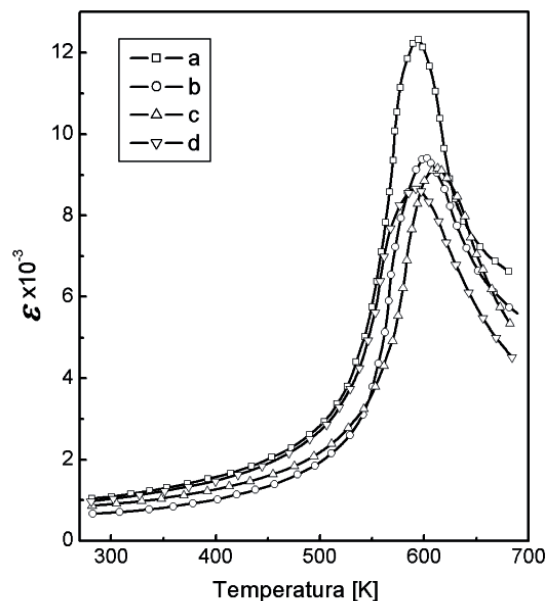
Rys. 6. Zmiany polaryzacji orientacyjnej w procesie ogrzewania dla próbek PLZT 9/65/35 o powierzchniach polerowanych (krzywa a) i o powierzchniach szlifowanych (krzywa b); częstotliwość pola przepolaryzowującego  $\nu = 50$  Hz, amplituda 20 kV/cm.  
Fig. 6. Orientation polarization changes in a heating process for specimens PLZT 9/65/35 with polished surfaces (curve a) and with ground surfaces (curve b); frequency of re-polarizing field  $\nu = 50$  Hz, amplitude 20 kV/cm.

Wyznaczone z wykresów  $1/\epsilon(T)$  zakresy niestosowalności prawa Curie-Weissa wynoszą dla próbek polerowanych ok. 373 K, a dla próbek szlifowanych 453–473 K.

Mierzone w polu zmiennym wartości  $\epsilon$  zależą od podatności ceramiki na przepolaryzowanie, co potwierdza Rys. 6, przedstawiający zmiany wartości polaryzacji orientacyjnej  $P_R$  od temperatury. Różnice w wartościach  $P_R$  dla próbek szlifowanych i polerowanych (krzywe b i a) wynikają prawdopodobnie z różnicy w grubości warstw przyelektrodowych wzbogaconych ładunkami elektrycznymi utrudniającymi przepolaryzowanie krystalitów. Próbki o powierzchniach tylko szlifowanych posiadały grubsze warstwy przyelektrodowe, w których występują także większe naprężenia mecha-

niczne. Jest to także przyczyna silniejszego rozmycia przemian fazowych w tych próbkach.

Wpływ rodzaju elektrody na rozmycie przemiany fazowej przedstawia Rys. 7. Badana ceramika to  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,05})\text{O}_3 + 0,25$  % wag.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , do której stosowano różnego rodzaju elektrody. Najmniejsze rozmycie wykazują próbki z elektrodami otrzymanymi przez wpalanie pasty srebrnej (krzywa a). Wszystkie pozostałe użyte elektrody wywołują większe rozmycie przemiany fazowej; krzywa c dotyczy próbek z elektrodami z pasty srebrnej nanoszonej na zimno, suszonej w temperaturze  $\sim 423$  K, natomiast krzywe b i d dotyczą próbek z elektrodami napyłanymi odpowiednio srebrem i platyną – najsilniejsze rozmycie.

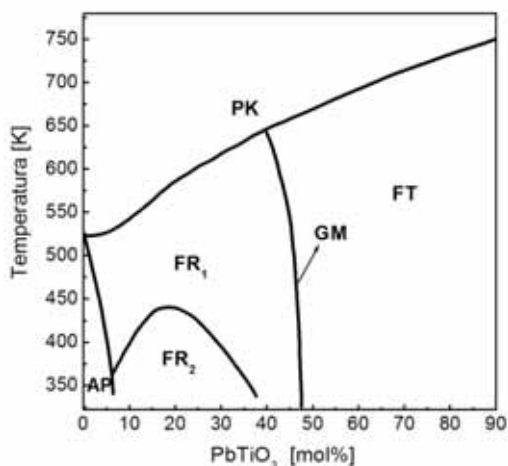


Rys. 7. Zależności temperaturowa przenikalności elektrycznej ceramiki  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3 + 0,25$  % wag.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  z elektrodami z pasty srebrnej wpalanej (krzywa a), srebrnymi napyłanymi (krzywa b), z pasty srebrnej nanoszonej na zimno (krzywa c) i z elektrodami platynowymi napyłanymi (krzywa d).  
Fig. 7. Temperature dependence of electric permittivity for the  $(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3 + 0,25$  wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramics with electrodes made from fired silver paste (curve a), sputtered silver (curve b), cold spread silver paste (curve c), and sputtered platinum (curve d).

Oceniając zatem stopień rozmycia przemiany fazowej w ceramice należy uwzględnić rodzaj elektrod.

### 2.3. Zależność stopnia rozmycia przemian fazowych od procentowego składu bazowego ceramiki typu PZT

Z licznych badań dotyczących przemian fazowych w PZT o składach  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$  i złożonych, wieloskładnikowych roztworach stałych typu PZT o składach  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3 - \Sigma\text{Pb}(\beta'_{1-\alpha}\beta''_{1-\alpha})\text{O}_3$  wiadomo, że przejście z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej, wywołane ogrzewaniem, związane jest z przebudową struktury krystalicznej. Faza paraelektryczna posiada strukturę regularną, a faza ferroelektryczna ma strukturę romboedryczną lub tetragonalną w zależności głównie od stężenia  $x$  jonów Zr i Ti (Rys. 8). Linia rozdzielająca fazę romboedryczną od tetragonalnej nosi nazwę granicy morfotropowej. W PZT bez domieszek granica morfotropowa ma miejsce przy stężeniu



Rys. 8. Diagram fazowy roztworów stałych  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ ; PK – paraelektryczna faza regularna, FT – ferroelektryczna faza tetragonalna, FR<sub>1</sub> – pierwsza (wysokotemperaturowa) ferroelektryczna faza romboedryczna, FR<sub>2</sub> – druga (niskotemperaturowa) ferroelektryczna faza romboedryczna, GM – granica morfotropowa, AP – antyferroelektryczna faza rombowa.

Fig. 8. Phase diagram of the  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$  solid solutions; PK – regular paraelectric phase, FT – tetragonal ferroelectric phase, FR<sub>1</sub> – first (high temperature) rhombohedral ferroelectric phase, FR<sub>2</sub> – second (low temperature) rhombohedral ferroelectric phase, GM – morphotrophic limit, AP – antiferroelectric rhombohedral phase.

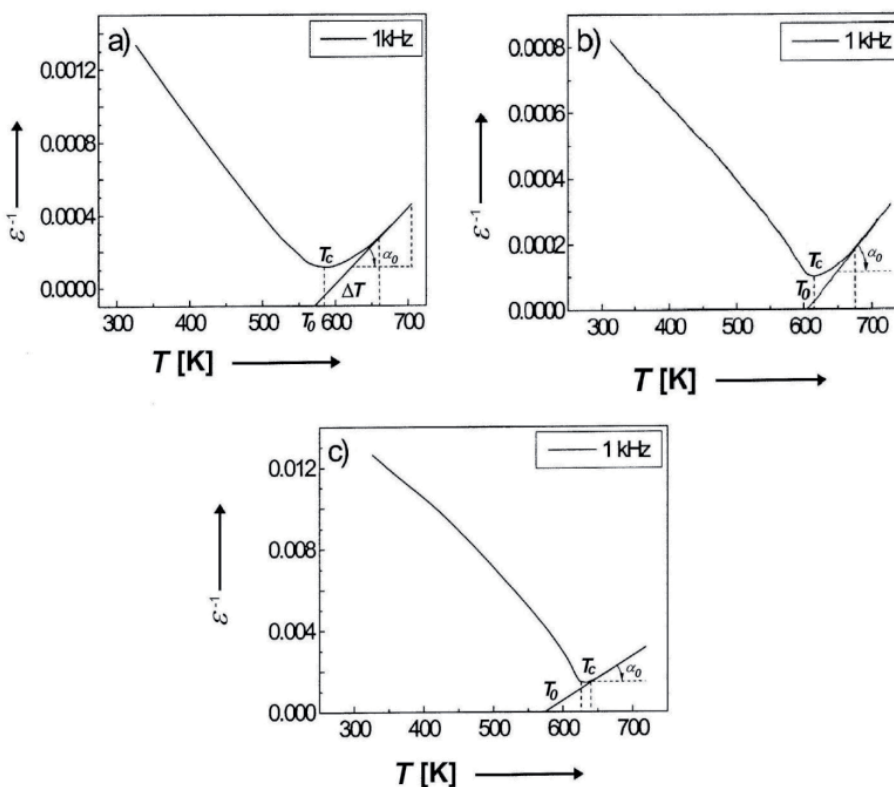
$x \approx 47$  % mol. W ceramice PZT domieszkowanej i w wieloskładnikowych roztworach stałych granica morfotropowa zamienia się w pewien obszar (zakres temperatur) nazwany obszarem morfotropowym (OM). Szerokość OM i jego położenie na diagramie fazowym zależy od składu bazowego i zawartości pozostałych składników roztworu stałego.

Roztwory stałe należące do OM charakteryzują się eks-

tremalną wartością parametrów fizycznych, czułą na czynniki zewnętrzne (temperaturę, ciśnienie, pole elektryczne) oraz warunki otrzymywania ceramiki [18].

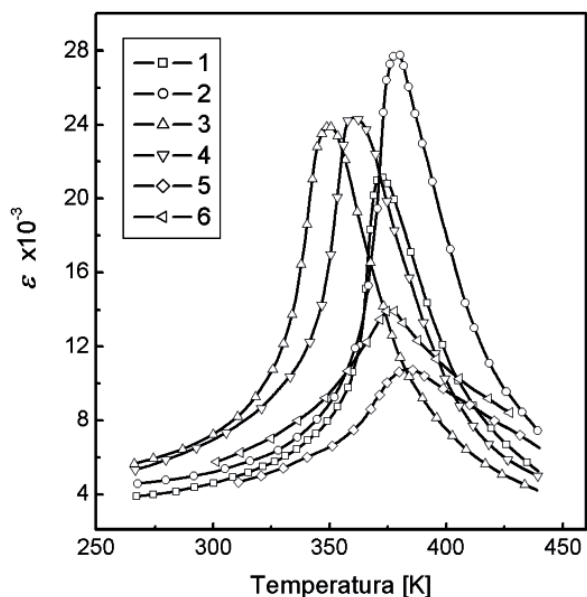
Ceramika o składach należących do obszaru morfotropowego charakteryzuje się rozmytymi przemianami fazowymi. Stopień rozmycia zmienia się wraz ze stężeniem Zr i Ti w ceramice. Zmiany stopnia rozmycia ( $\Delta T$ ) wyznaczone z zależności  $1/\epsilon(T)$  dla niedomieszkowanego PZT ilustruje Rys. 9.

Zmiany  $\epsilon(T)$  dla trójskładnikowego roztworu stałego  $x\text{PbTiO}_3 - (0,9-x)\text{PbZrO}_3 - 0,1\text{Pb}(\text{W}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{O}_3$  dla sześciu wybranych stężeń przedstawia Rys. 10. Różnice maksymalnych wartości  $\epsilon$  i rozmycie maksimów krzywych  $\epsilon(T)$  wskazują na zmiany stopnia rozmycia przemiany fazowej przy zmianie stężenia Zr i Ti w tej ceramice. Wybrane trzy składy:  $x = 0,385$ ,  $x = 0,420$ ,  $x = 0,450$ , należą do obszaru morfotropowego, a pozostałe należą do obszaru fazy romboedrycznej ( $x = 0,365$ ) i fazy tetragonalnej ( $x = 0,475$  i  $x = 0,500$ ). Położenie i szerokość obszaru morfotropowego (OM) zaznaczone liniami przerywanymi na Rys. 11 wyznaczyli autorzy pracy [18]. Krzywe 1 i 2 przedstawiają zmiany udziału faz romboedrycznej ( $C_R$ ) i tetragonalnej ( $C_T$ ). Udziały faz zmieniają się w sposób ciągły w OM i dla stężenia 42 % mol. Ti w roztworze stałym są porównywalne. Krzywa 4 przedstawia maksymalne wartości przenikalności elektrycznej badanych składów wyznaczone z Rys. 10, a krzywa 3 obrazuje zmiany stopnia rozmycia mierzone obszarem niestosowalności prawa Curie-Weissa  $\Delta T = T - T_m$ , gdzie  $T$  to temperatura, od której zaczyna się stosować prawo Curie-Weissa, a  $T_m$  – temperatura, dla której  $\epsilon$  uzyskuje maksymalną wartość. Krzywa 3 pokazuje, że największe rozmycie przemiany fazowej uzyskują składy należące do OM bliskie granicy z fazą romboedryczną. Maksymalne rozmycie przemiany fa-



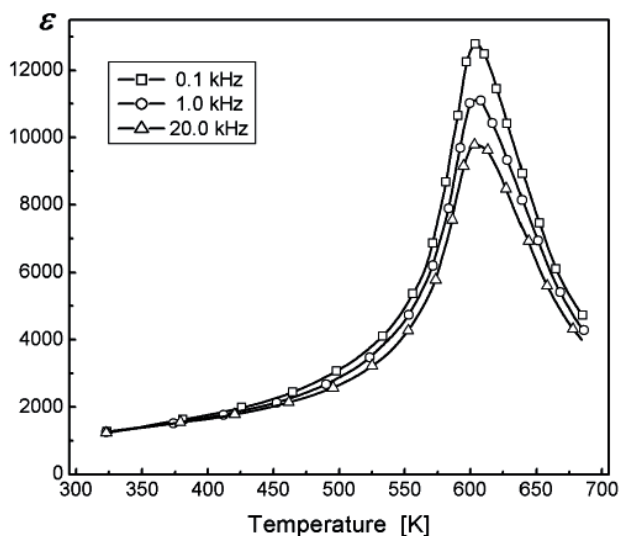
Rys. 9. Zależność odwrotności przenikalności elektrycznej od temperatury w procesie chłodzenia dla niedomieszkowanej ceramiki PZT zawierającej: a) 40,0 % mol.  $\text{PbTiO}_3$ , b) 45,0 % mol.  $\text{PbTiO}_3$ , c) 50,0 % mol.  $\text{PbTiO}_3$ .

Fig. 9. Dependence of the converse of electric permittivity on temperature in a cooling process for undoped TZP ceramics containing: a) 40.0 mol.%  $\text{PbTiO}_3$ , b) 45.0 mol.%  $\text{PbTiO}_3$ , c) 50.0 mol.%  $\text{PbTiO}_3$ .



Rys. 10. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury ceramiki  $x\text{PbTiO}_3 - (0,9-x)\text{PbZrO}_3 - 0,1\text{Pb}(\text{W}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{O}_3$  dla zawartości Ti ( $x$ ) wynoszących 0,365 (1), 0,385 (2), 0,420 (3), 0,450 (4), 0,475 (5) i 0,500 (6).

Fig. 10. Dependence of electric permittivity on temperature for the  $x\text{PbTiO}_3 - (0,9-x)\text{PbZrO}_3 - 0,1\text{Pb}(\text{W}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{O}_3$  ceramic for the Ti content,  $x$ , of 0.365 (1), 0.385 (2), 0.420 (3), 0.450 (4), 0.475 (5), and 0.500 (6).



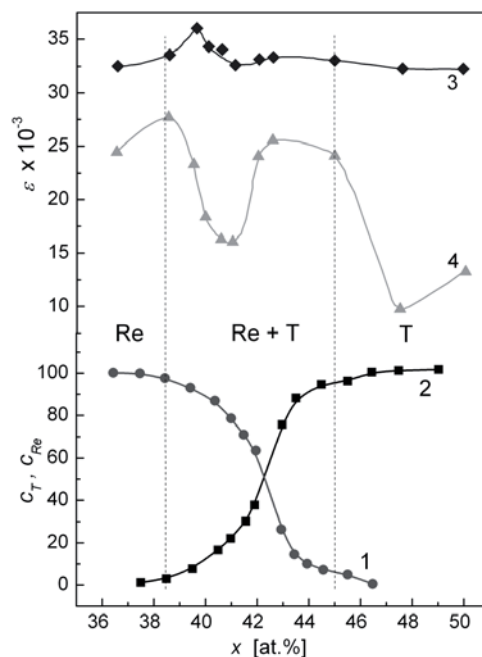
Rys. 12. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla tworzywa  $0,45\text{PbTiO}_3 - 0,55\text{PbZrO}_3$  przy wybranych częstotliwościach pola pomiarowego.

Fig. 12. Dependence of electric permittivity on temperature for the  $0,45\text{PbTiO}_3 - 0,55\text{PbZrO}_3$  material at selected frequencies of measuring field.

zowej wykazuje ceramika o zawartości 0,385 Ti.

Podwyższone wartości stopnia rozmycia  $\Delta T$  występują dla takich proporcji Zr:Ti z OM, których niewielka zmiana ma silny wpływ na wartości  $\epsilon$ . Kształt krzywych 3 i 4 na Rys. 10 pokazuje, że same zmiany maksymalnych wartości  $\epsilon$  nie mogą być miarą stopnia rozmycia. Wartości  $\epsilon_{max}$  w OM zmieniają się nieregularnie i nie można ich wiązać wprost ze zmianami  $\Delta T$ .

Na wartości  $\epsilon$  w ceramice PZT wpływa szereg czynników, nie tylko stężenie Zr i Ti. Wpływ mają też fluktuacje składu



Rys. 11. Zależności udziału fazy romboedrycznej ( $C_R$ , krzywa 1) i tetragonalnej ( $C_T$ , krzywa 2) oraz stopnia rozmycia ( $\Delta T$ , krzywa 3) i maksymalnych wartości  $\epsilon$  (krzywa 4) od zawartości Ti w roztworze stałym  $x\text{PbTiO}_3 - (0,9-x)\text{PbZrO}_3 - 0,1(\text{W}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{O}_3$ .

Fig. 11. Dependences of rhombohedral ( $C_R$ , curve 1) and tetragonal ( $C_T$ , curve 2) phase content, broadening degree ( $\Delta T$ , curve 3) and maximum  $\epsilon$  values (curve 4) on Ti content in the  $x\text{PbTiO}_3 - (0,9-x)\text{PbZrO}_3 - 0,1(\text{W}_{0,5}\text{Cd}_{0,5})\text{O}_3$  solid solution.

chemicznego w poszczególnych ziarnach, zmiana udziału faz wraz ze zmianą temperatury, nierównomierność naprężeń mechanicznych, warunki technologiczne otrzymywania próbek itd.

### 3. Podsumowanie

Ceramika typu PZT charakteryzuje się rozmytą przemianą przy przejściu ze stanu ferroelektrycznego w paraelektryczny. Stopień rozmycia tej przemiany jest różny dla różnych roztworów stałych, gdyż na dwa główne czynniki decydujące o rozmyciu: fluktuacje składu w mikroobjętościach ceramiki oraz niejednorodność rozkładu defektów i naprężeń mechanicznych, mają wpływ omówione w pracy czynniki technologiczne. Wywołują one różnice w temperaturach przejścia ze stanu ferroelektrycznego do paraelektrycznego nie tylko w różniących się składem kryształitach, ale i w kryształitach o tym samym składzie lecz różnym stanie naprężeń mechanicznych. Naprężenia mechaniczne powstają w procesie chłodzenia ceramiki przy przejściu z fazy regularnej do tetragonalnej czy romboedrycznej, także w objętości jednego kryształitu. Powstająca struktura domenowa wprowadza swój stan naprężeń w kryształicie, a przez wzajemne oddziaływanie z innymi kryształitami wpływa na rozmycie przemiany fazowej.

Przy ocenie stopnia rozmycia przemian fazowych istotnym jest stosowanie tego samego kryterium do badanych tworzyw ceramicznych. Najwłaściwszym kryterium jest zakres temperatur, w którym nie stosuje się prawo Curie-Weissa, a stosuje się jego postać opisaną funkcją kwadratową [19].

## Podziękowanie

*Praca finansowana z Grantu nr N R15 0005 04*

## Literatura

- [1] Smolenskij G.A., Isupov V.A.: Zh.T.F., 24, 8, (1954), 1375.
- [2] Smolenskij G.A., Isupov V.A., Aranovskaya A.I., Popov S.N.: FTT, 2, 1, (1960), 2906.
- [3] Diamond H.: J. Appl. Phys., 32, 5, (1961), 909.
- [4] Haertling G.H., Lang C.E.: J. Amer. Ceram. Soc., 54, 1, (1971), 1.
- [5] Smolenskij G.A., Bokov V.A., Isupov V.A.: Fizika segnetoelektricheskikh yavlenii, Leningrad, Nauka, (1986), 396.
- [6] Burs G., Seatt V.A.: Solid State Commun., 13, 3, (1973), 423.
- [7] Geisen K.: Proc. IEFEE, 61, 7, (1976), 967.
- [8] Fritzberg V.J.: Fazovye perekhody w setgnetoelektricheskikh tverdykh rastvorakh, Riga ŁGU, (1975), 5.
- [9] Tunkun Z.A.: Segnetoelektricheskie fazovye perekhody, Riga ŁGU, (1978), 5.
- [10] Rolov B.N., Valenta L., Yurkevich V.E.: Razmytye fazovye perekhody, Riga ŁGU, (1979), 45.
- [11] Dudek J., Dudkevich V.P., Skulski R., Surowiak Z., Zakharchenko I.N.: Prace Wydziału Techniki T. 30, Katowice (1997), Prace Nauk. U. Śl. nr 1648.
- [12] Dudek J., Kupryanov M.F.: Ferroelectrics, 81, (1988), 249.
- [13] Surowiak Z., Dudek J., Łoposzko M.: Inż. Mater., 61, 6, (1992), 123.
- [14] Dudek J., Fesenko E.G., Alosin V.A., Klevcov A.N., Panich A.E.: Arch. Nauki o Mater., 10, (1989), 139.
- [15] Surowiak Z., Dudek J., Łoposzko M.: Chemia Stosowana, 32, 2, (1988), 325.
- [16] Dudek J., Łoposzko M., Surowiak Z.: Prace Inst. Tele- i Radio-technicznego, W-wa (1986), zeszyt 103, s. 32.
- [17] Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H.: Piezoelectric Ceramics, Acad. Press, London, New York, (1971), 127.
- [18] Konstantinov G.M., Kurdai V.V., Komarov V.D., Dudek J., Kupriyanov M.F., Tatorenko A.A.: J. Tech. Phys., 54, 4, (1984), 778.
- [19] Dudek J., Konstantinov G.M., Kupriyanov F.M., Bogosowa J.B.: Fizyka i Chemia Metali, 12, 82, Uniwersytet Śląski, Katowice, (1993).



Otrzymany 21 czerwca 2010; zaakceptowany 20 lipca 2010