

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](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto: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  $\text{BaTiO}_3$ , 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  $\text{BaTiO}_3$ ”), 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  $\text{BaTiO}_3$ ”, 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  $\text{BaTiO}_3$  (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  $\text{BaTiO}_3$  (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.