

Wpływ domieszkowania na mikrostrukturę i właściwości dielektryczne $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

The influence of doping on the microstructure and dielectric properties of $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

Streszczenie. W artykule przedstawiono technologię oraz wybrane wyniki pomiarów tytanianu bizmutowo potasowego $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ domieszkowanego jonami: Ce^{4+} i Sr^{2+} w ilości 0,5% (mol.). Badania mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) umożliwiły obserwację poszczególnych etapów technologicznych. Natomiast badania dielektryczne zostały przeprowadzone w szerokim zakresie temperatury od 293 K do 873 K dla częstotliwości od 1 kHz do 2 MHz. Zaobserwowano w obu przypadkach szerokie maksimum wartości stałej dielektrycznej podobne to tego, które obserwowano w próbce bazowej $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$.

Abstract. The article presents the technology and selected measurement results of potassium bismuth titanate $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ doped with ions: Ce^{4+} and Sr^{2+} in the amount of 0.5% (mol.). Microstructure studies using scanning electron microscopy (SEM) enabled observation of individual technological stages. Dielectric studies were carried out in a wide temperature range from 293 K to 873 K for frequencies from 1 kHz to 2 MHz. In both cases (for two samples), a broad maximum of the dielectric constant value was observed, similar to that observed in the base sample $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$.

Słowa kluczowe: ceramika bezołowiowa, ferroelektryki, mikrostruktura, właściwości dielektryczne

Keywords: lead free ceramics, ferroelectrics, microstructure, dielectric properties

Wstęp

Rozwój nowych technologii zarówno w energetyce, automatyce, elektronice czy też mechatronice wymusza poszukiwanie nowych, perspektywicznych a przede wszystkim przyjaznych środowisku materiałów. Wyrazem tych działań są m.in. dyrektywy Unii Europejskiej. Kluczowe znaczenie mają przede wszystkim: RoSH (The Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) oraz WEEE (Waste of Electrical and Electronic Equipment) [1-3].

Jednym z najbardziej perspektywicznych materiałów bezołowiowych badanym w ostatnich latach, który może zastąpić związki zawierające w swoim składzie toksyczny ołów jest tytanian bizmutowo potasowy $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (KBT). Materiał ten należy do grupy związków o strukturze perowskitu o ogólnym wzorze ABX_3 , gdzie A, B – atomy metali, X – atomy niemetaliczne (zazwyczaj jest to tlen) [4-9]. Problem, który pojawia się bardzo często na poziomie technologii KBT to niska gęstość wytwarzanej ceramiki. Powoduje to utrudnione lub wręcz niemożliwe przeprowadzenie badań, m.in. określenie właściwości dielektrycznych [4]. Formowanie się dodatkowych faz podczas syntezy to również problem występujący w tym materiale. Wynika to z tego, że mamy do czynienia z lotnością bizmutu i/lub potasu w wysokiej temperaturze [10-12]. Dlatego tak istotną kwestią na poziomie technologii jest dobór odpowiednich warunków, które będą umożliwiały otrzymanie materiałów KBT o wysokiej gęstości [5, 9].

Tytanian bizmutowo potasowy jako bazowy materiał może być poddawany szeregu modyfikacjom, zarówno poprzez domieszkowanie jak i tworzenie roztworów stałych. Ważne jest również podjęcie takich prac technologicznych, których efektem będzie połączenie właściwości ferroelektrycznych z np. właściwościami nadprzewodzącymi, w celu poprawy lub zmiany właściwości KBT [6, 13-15]. W tej pracy dokonano modyfikacji próbki bazowej KBT poprzez domieszkowanie jonami Ce^{4+} oraz Sr^{2+} w ilości 0,5% (mol.). Analizowano przede wszystkim wpływ domieszek na mikrostrukturę oraz właściwości dielektryczne tytanianu bizmutowo potasowego. Należy podkreślić, że domieszkowanie KBT jonami Ce^{4+} jest

oryginalnym rozwiązaniem i nie było do tej pory publikowane w literaturze przedmiotu.

Technologia i metody badawcze

Tytanian potasowo bizmutowy (KBT) domieszkowany w ilości 0,5% (mol.) jonami ceru – $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 + 0,5\% Ce$ (KBTCe5) i strontu – $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 + 0,5\% Sr$ (KBTSr5) otrzymano w wyniku reakcji syntezy w fazie stałej. W tym celu zostały wykorzystane wysokiej jakości substraty wyjściowe: tlenek tytanu (IV) TiO_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$), tlenek bizmutu (III) Bi_2O_3 (Acros Organics, $\geq 99,9\%$), węgiel potasu K_2CO_3 (Chempur, cz.d.a), tlenek ceru (IV) CeO_2 (Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$) oraz węgiel strontu (II) $SrCO_3$ (Sigma Aldrich, $\geq 99,9\%$).

Węgiel potasu ze względu na wysoką higroskopijność został poddany obróbce termicznej w temperaturze 483 K przez okres 3 godzin. W tym celu wykorzystano suszarkę firmy Binder do obróbki cieplnej o stabilności temperaturowej wynoszącej ± 2 K. Natomiast do odważenia substratów wykorzystano wagę laboratoryjną AS 310.R2 firmy Radwag.

Substraty odważone w ilości stechiometrycznej, zostały umieszczone w naczyniu z tworzywa poliamidowego i poddane mieszaniu w alkoholu etylowym (POCH, 96%) w młynie planetarno-kulowym PM 100 firmy Retsch przez okres 12 godzin. Jako mielniki wykorzystano kule cyrkonowe domieszkowane itrem (YTZ) o średnicy 5 mm. Następnie proszek suszono na powietrzu przez okres 24 godzin. Prasowanie jednoosiowe otrzymanych proszków przeprowadzono na prasie półautomatycznej MP 250 M. Wartości siły nacisku określono w sposób empiryczny, co po przeliczeniu, dało ciśnienie działające na wypraskę na poziomie równym 100 MPa. Spiekanie, podczas którego zachodziła synteza KBT, otrzymanych wyprasek przeprowadzono w piecu komorowym FCF 4/160 M firmy Czylok w temperaturze 1073 K przez okres 2 godzin. Pomiar temperatury wykonano przy użyciu termopary typu B. Całość procesu kontrolowano za pomocą mikroprocesorowego programatora temperatury MRT-4 typu PID z dokładnością ± 1 K. Etap drugi polegał na rozkruszeniu otrzymanej ceramiki, wymieszaniu w etanolu

w młynie planetarno-kulowym przez okres 12 godzin i suszeniu na powietrzu przez okres 24 godzin. Przygotowany w ten sposób proszek sprasowano w matrycy ze stali NC 10 o średnicy 20 mm pod ciśnieniem 100 MPa. Spiekanie otrzymanych próbek przeprowadzono w temperaturze 1253 K przez okres 4 godzin. W trzecim etapie powtórzono powyższe czynności technologiczne, przy czym w tym kroku użyto matrycy o średnicy 10 mm. Temperatura spiekania wynosiła 1303 K, a czas spiekania wyniósł 6 godzin. Wszystkie opisane etapy spiekania miały miejsce w tyglu korundowym w podsypce z tlenku glinu Al_2O_3 . Trzyetapowy proces spiekania miał przede wszystkim na celu uzyskanie wysokiej homogenizacji otrzymanych próbek polikrystalicznych $KBTCe_5$ oraz $KBTSr_5$. Gęstość pozorną próbek wyznaczono metodą Archimedesusa. W tym celu wykorzystano wagę laboratoryjną AS 310.R2 wraz ze specjalnym zestawem do oznaczania gęstości.

Ocenę mikrostruktury otrzymanych próbek przeprowadzono poprzez obserwację przełamu. Badania przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JSM-7100F TTL LV, który wyposażony jest w działo elektronowe z termiczną emisją polową (T-FE) oraz nowoczesny elektrooptyczny układ kolumnowy bazującej na soczewce obiektywnej umożliwiającego uzyskanie obrazów o wysokiej jakości i rozdzielczości dla każdego rodzaju badanego materiału.

Do badań dielektrycznych (przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta stratności) wykorzystany został nowoczesny miernik LCR Gwinstek Precision serii 8110G, który umożliwia pełną automatyzację pomiaru. Pomiaru wykonywano w szerokim zakresie temperatury, tj. od temperatury pokojowej do 873 K. Szybkość zmian temperatury wynosiła 4 K/min i była sterowana automatycznie. Zakres częstotliwości zmieniał się od 1 kHz do 2 MHz. Próbki polikrystaliczne o wymiarach 2,0 mm × 2,0 mm wycięto do badań za pomocą piły drutowej WS-10. Następnie próbki zostały poddane oczyszczaniu. W tym celu zanurzano je w naczyniu o pojemności 20 ml z acetonem. Próbki zanurzano na okres 15 minut i poddawano ręcznemu mieszanemu co 60 sekund. Po tym czasie wyjęto je z naczynia laboratoryjnego za pomocą pęsety. Następnie poddano je procesowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 473 K przez okres 60 minut. Po wyjęciu i schłodzeniu próbek, nałożono maskownicę i poddano natrykiwaniu srebrnych elektrod. Próbki przed pomiarami wyżarzano w temperaturze 1123 K przez okres 30 minut, a następnie w temperaturze 873 K przez 120 minut.

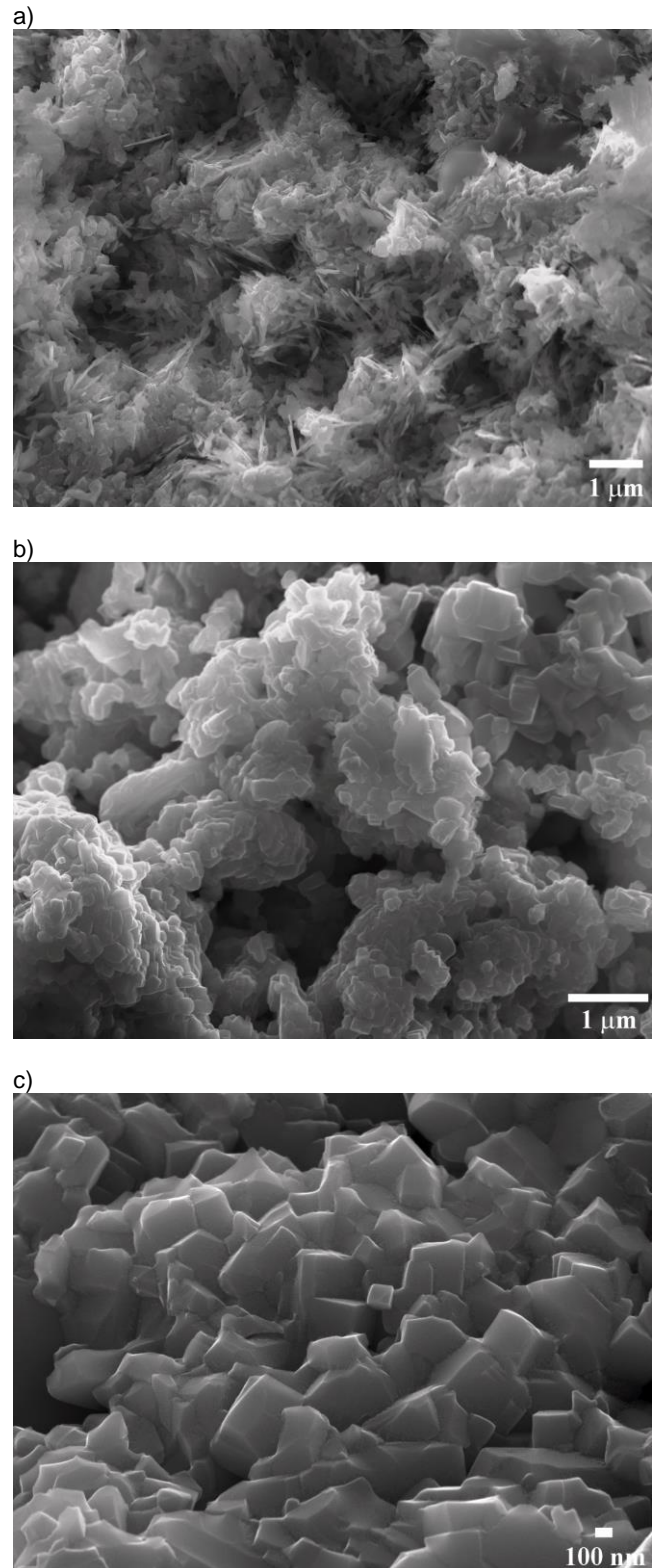
Wyniki badań i dyskusja

Wyznaczone eksperymentalnie wartości gęstości pozornej otrzymanych próbek wynoszą odpowiednio 87% dla $KBTCe_5$ oraz 86% dla $KBTSr_5$ gęstości teoretycznej.

Badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) miały na celu przedstawienie ewolucji mikrostruktury ceramiki $KBTCe_5$ oraz $KBTSr_5$ dla poszczególnych etapów spiekania próbek.

W przypadku próbki tytanianu bizmutowo potasowego domieszkowanego Ce^{4+} dla temperatury 1073 K obserwujemy na rysunku 1a strukturę „pierzastą” bez wykształconych ziaren. Wzrost temperatury spiekania w drugim etapie do 1253 K (rysunek 1b) powoduje, że w próbce zaobserwowano m.in., ziarna charakteryzujące się nieregularnymi kształtami oraz aglomeraty. Proces ten jest związany m.in. z przenoszeniem masy na powierzchni [5]. W trzecim etapie, gdzie temperatura spiekania wynosiła 1303 K (rysunek 1c) mikrostruktura otrzymanej próbki

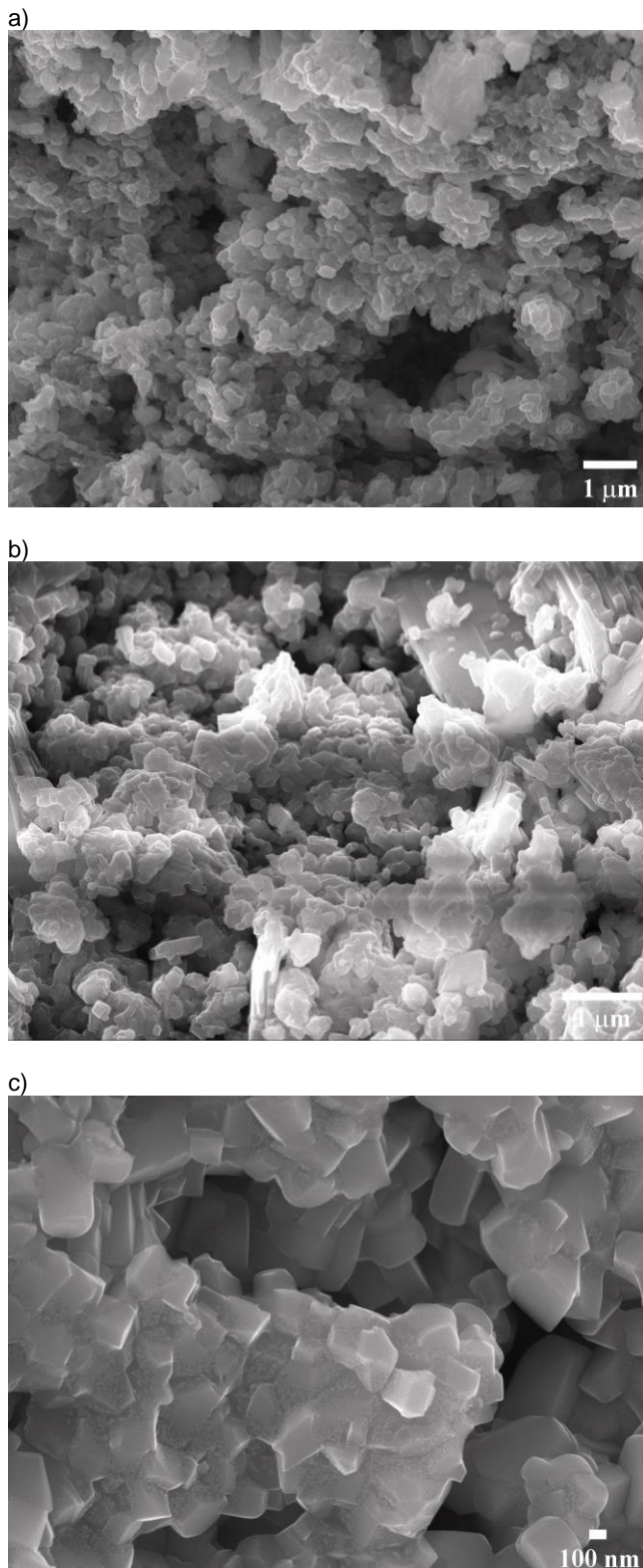
polikrystalicznej $KBTCe_5$ charakteryzuje się przede wszystkim dobrze wykształconymi ziarnami.



Rys. 1. Zmiany mikrostruktury zachodzące w spiekającym proszku $KBTCe_5$ w poszczególnych etapach spiekania: a) dla 1073 K przez okres 2 godzin (powiększenie x 10000), b) dla 1253 K przez okres 4 godzin (powiększenie x 15000), c) dla 1303 K przez okres 6 godzin (powiększenie x 30000).

W przypadku drugiej próbki tj. $KBTSr_5$ można zaobserwować podobne efekty spiekania z tą różnicą, że w trakcie spiekania w temperaturze 1073 K obserwujemy

w próbce, nieregularny kształt ziaren oraz tworzące się aglomeraty. Natomiast dla drugiego etapu (rysunek 2b) dla temperatury spiekania 1253 K obserwujemy wzrost ilości oraz wielkości połączeń między ziarnami.



Rys. 2. Zmiany mikrostruktury zachodzące w spiekany proszku KBTSr5 w poszczególnych etapach spiekania: a) dla 1073 K przez okres 2 godzin, b) dla 1253 K przez okres 4 godzin, c) dla 1303 K przez okres 6 godzin.

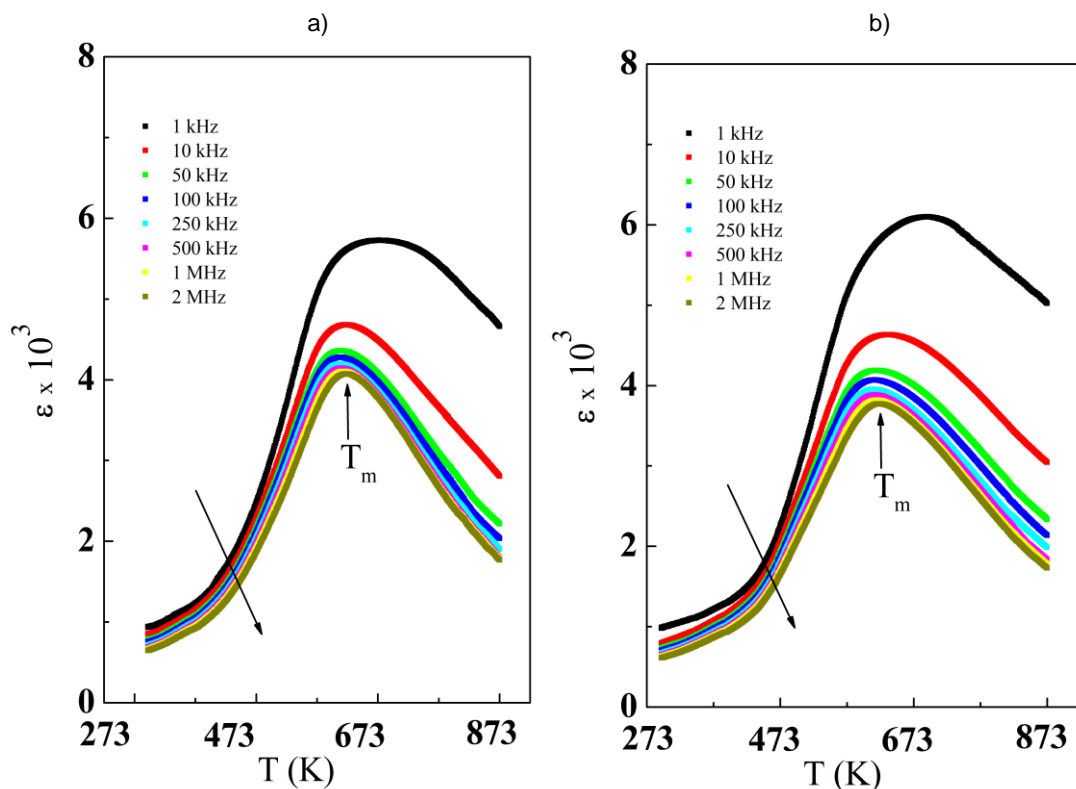
Na rysunku 3 przedstawiono zależność temperatury i częstotliwości przenikalności dielektrycznej (ϵ) dla próbek: a) KBTCe5 oraz b) KBTSr5.

Zaobserwowano, że w obu przypadkach mamy do czynienia z szerokim maksimum wartości przenikalności dielektrycznej. Pozostaje to w zgodzie z wynikami, które obserwujemy dla próbki bazowej tytanianu bizmutowo potasowego (KBT) [5]. Porównując wartości przenikalności dielektrycznej dla obu domieszkowanych próbek można stwierdzić, że wyższe wartości wykazuje próbka KBTSr5. Natomiast zaobserwowano, że domieszka zarówno Ce^{4+} jak i Sr^{2+} powoduje wyższe wartości przenikalności dielektrycznej niż ma to miejsce w przypadku próbki bazowej KBT. Domieszkowanie jonami, zarówno Ce^{4+} jak i Sr^{2+} powoduje przesunięcie T_m w kierunku niższych temperatur w stosunku do próbki bazowej KBT. Dla KBTCe5 wartość $T_m=623$ K, natomiast dla KBTSr5 jest o 10 K niższa od KBTCe5 ($T_m=613$ K).

Wnioski

Poszukiwanie materiałów bezołowiowych stanowi jeden z obszarów priorytetowych Unii Europejskiej. Jednak, żeby można było zastosować taki materiał w przemyśle np. energetycznym musi on wykazywać się porównywalnymi lub lepszymi właściwościami niż ma to miejsce w przypadku ceramiki zawierającej ołów. Przedstawiona w pracy technologia KBTCe5 oraz KBTSr5 pozwala uzyskać ceramikę o dobrej gęstości. Jest to bardzo istotne biorąc pod uwagę problemy technologiczne opisywane w literaturze przedmiotu. Badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) pozwoliły zaobserwować w końcowym etapie spiekania, drobnoziarnistą strukturę, a także dobrze uformowane ziarna o rozmiarze rzędu nanometrów. Pomiar przenikalności dielektrycznej wykazały, że domieszkowanie wpływa znacząco na właściwości dielektryczne otrzymanych materiałów. Zaobserwowano w obu przypadkach przesunięcie T_m w kierunku niższych wartości temperatury w stosunku do bazowego KBT. Uzyskane wyniki tworzą przyszłościową perspektywę wymagającą dalszych prac badawczych dla nowych zastosowań materiału KBT domieszkowanego jonami Ce^{4+} oraz Sr^{2+} .

Authors: Piotr Czaja Institute of Technology, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, Krakow, 30-084, Poland, piotr.czaja@uken.krakow.pl Dariusz Bochenek Faculty of Science and Technology, Institute of Materials Engineering, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, Katowice, 41-500, Poland dariusz.bochenek@us.edu.pl, Grzegorz Jagło Institute of Technology, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, Krakow, 30-084, Poland, grzegorz.jaglo@uken.krakow.pl, Jarosław Jędryka Chair of Automatic, Electrotechnical and Optoelectronics, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej 17, Czestochowa, 42-201, Poland, jaroslaw.jedryka@pcz.pl, Piotr Rakus Chair of Automatic, Electrotechnical and Optoelectronics, Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology, Armii Krajowej 17, Czestochowa, 42-201, Poland, piotr.rakus@pcz.pl, Kamila Kluczevska-Chmielarz Institute of Technology, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, Krakow, 30-084, Poland, kamila.kluczevska-chmielarz@uken.krakow.pl, Katarzyna Osińska Faculty of Science and Technology, Institute of Materials Engineering, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, Katowice, 41-500, Poland, katarzyna.osinska@us.edu.pl



Rys. 3. Zależność przenikalności dielektrycznej (ϵ) od temperatury i częstotliwości dla: a) KBTCe5, b) KBTSr5.

LITERATURA

- [1] http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm - dostęp na dzień 20.10.2024.
- [2] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj> - dostęp na dzień 25.10.2024.
- [3] Directive 2017/2102/EU of the European Parliament and of the Council of 15 November 2017 Amending Directive 2011/65/EU on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32017L2102> - dostęp na dzień 27.10.2024.
- [4] López-Juárez R., González F., Villafuerte-Castrejón M.E., Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. In *Ferroelectrics Material Aspects*; Lallart, M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, Chapter (2011), 305–330.
- [5] Czaja P., Suchanicz J., Bochenek D., Dercz G., Piasecki M., Hudy W., High-density lead-free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics: Preparation, mechanical and dielectric properties, *Phase Transit.*, 91 (2018), 1051–1059.
- [6] Czaja P., Suchanicz J., Waś M., Kluczevska-Chmielarz K., Dziubaniuk M., The microstructure and dielectric properties of a solid solutions $(1-x)K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xSrTiO_3$ for $x = 0.001$ ceramics, *Proc. SPIE* 11054 (2019), 11054N-1–11054N-6.
- [7] Badole M., Dwivedi S., Kumar S., Anomalous dielectric behavior of poled $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Ceramics International*, 48 (2022), 11166–11172.
- [8] Shiga M., Hagiwara A., Fujihara S., $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ - $SrTiO_3$ solid-solution ceramics for high-temperature capacitor applications, *Ceramics International*, 46 (2020), 10242–10249.
- [9] Czaja P., Szostak E., Hetmańczyk J., Zachariasz P., Majda D., Suchanicz J., Karolus M., Bochenek D., Osińska K., Jędryka J., Kityk A., Piasecki M., Thermal stability and non-linear optical and dielectric properties of lead-free $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *Materials*, 17 (2024), 9, 2089.
- [10] Zaremba T., Application of thermal analysis to study of the synthesis of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric, *J Therm Anal Calorim.*, 74 (2003), 653–658.
- [11] Li Z.F., Wang C.L., Zhong W.L., Li J.C., Zhao M.L., Dielectric relaxor properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method, *J Appl Phys.*, 94 (2003), 2548–2552.
- [12] Köenig J., Suvorov D., Evolution of the electrical properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ as a result of prolonged sintering, *J Europ Ceram Soc.*, 35 (2015), 10, 2791–2799.
- [13] Badole M., Dwivedi S., Vasavan H.N., Saxena S., Srihari V., Kumar S., Improved dielectric and relaxor behavior in $LaScO_3$ – doped $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, *J Mater Sci: Mater Electron*, 33 (2022), 25661–25673.
- [14] Pęczkowski P., Zachariasz P., Kowalik M., Tokarz W., Naik S.P.K., Żukrowski J., Jastrzębski C., Dadiel L.J., Tabiś W., Gondek Ł., Iron diffusivity into superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ at oxygen-assisted sintering: structural, magnetic, and transport properties, *J Europ Ceram Soc.*, 41 (2021), 14, 7085–7097.
- [15] Pęczkowski P., Zachariasz P., Jastrzębski C., Piętosa J., Drzymała E., Gondek Ł., On the Superconductivity Suppression in $Eu_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Materials*, 14 (2021), 3503.