

# Mikrostrukturna i dielektrična karakterizacija PLZT keramike

Vesna Paunović, *Member, IEEE*, Miloš Marjanović, *Member, IEEE*, Zoran Prijic, *Member, IEEE*

**Apstrakt** –PLZT keramika spada u jednu od veoma značajnih grupa funkcionalnih materijala koji čine osnovu za proizvodnju velikog broja elektronskih uređaja. Mikrostruktura i dielektrična svojstva keramike zavise od pripreme praha i uslova termičke obrade. PLZT prahovi, korišćeni u radu su pripremljeni na dva različita načina, modifikovanom Pechini metodom, primenom metode polimernog prekursora (PMM) i parcijalnom oksalatnom metodom (B). Proces sinterovanja, uključujući toplo presovanje, izveden je na 1100°C. Mikrostruktura i fazni sastav su istraživani SEM i EDS analizom, dok su promena dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka merene u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz, i u temperaturnom intervalu od 25 do 180°C. Kod ispitivanih uzoraka primećena je značajna razlika u mikrostrukтури i dielektričnim svojstvima u zavisnosti od porekla praha i postupka sinterovanja. Mikrostruktura PLZT(PMM) uzoraka, otkriva prisustvo tri različita regiona u uzorcima u pogledu oblika, veličine i sastava zrna. Keramika dobijena oksalatnim postupkom odlikuje se kuboidnim zrnima duž granice izduženih zrna kao i poliedarskim zrnima.

**Ključne reči** – PLZT keramika, dielektrična konstanta, dielektrični gubici.

## I. UVOD

PLZT keramika se zbog svojih piezoelektričnih i feroelektričnih svojstava široko koristi za niz aplikacija u električnim uređajima. U zavisnosti od koncentracije dopanta La i odnosa Zr/Ti, mogu se dobiti poboljšana piezoelektrična i poboljšana mehanička svojstva kao i poboljšana optička stabilnost keramike [1-4]. Osobine PLZT keramike su u korelaciji sa efektima na granici zrna, a samim tim i sa mikrostrukturom koja se razvija tokom procesa sinterovanja. Otuda je sinteza visoko čistog i ultrafinog praha, sa dobrom hemijskom stabilnošću, od prvenstvenog značaja za proizvodnju keramike specifičnog dizajna. PLZT keramika se tradicionalno dobija konvencionalnim postupkom sinterovanja koristeći čiste oksidne prahove kao polazne materijale. Ova metoda zahteva visoku temperaturu kalcinacije, a aglomeracija čestica praha doprinosi neujednačenoj mikrostrukтури keramike. Zbog toga su razvijeni novi niskotemperaturni prahovi na bazi neorganskog i/ili

Vesna Paunović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs](mailto:vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs)).

Miloš Marjanović – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs](mailto:milos.marjanovic@elfak.ni.ac.rs)).

Zoran Prijic – Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet, Aleksandra Medvedeva 14, 18000 Niš, Srbija (email: [zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs](mailto:zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs)).

organometalnog prekursora u cilju dobijanja homogene i finoznaste keramike [5-7]. Brojne tehnike za proizvodnju PLZT keramičkih prahova zasnivaju se na upotrebi alkoksida, acetata, citrata i oksalata rastvora La, Ti, Zr i Pb koje uključuju koprecipitaciju i sol gel proces. Najpoznatiji procesi su Pechini proces i oksalatni procesi koji omogućavaju preciznu stehiometriju materijala [7,8].

Takođe, za dobijanje keramičkog praha nano veličine koristi se mehanohemijaska tehnika. Karakteristika ove tehnike je da se reakcija čvrstog stanja pojačava mehaničkom energijom umesto toplotnom energijom. Pokazalo se da se mehanički dobijeni prahovi bolje sinteruju od prahova dobijenih konvencionalnom reakcijom čvrstog stanja.

Svrha ovog istraživanja je uporedno ispitivanje mikrostrukturnih i dielektričnih svojstava PLZT keramike dobijene dvema različitim metodama pripreme praha. Praškovi su pripremljeni modifikovanom Pechini metodom i parcijalnim oksalatnim postupkom. Uticaj tehnike pripreme na dielektričnu konstantu i dielektrične gubitke keramike je ispitivan u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz i temperaturnom intervalu od 25 do 180°C.

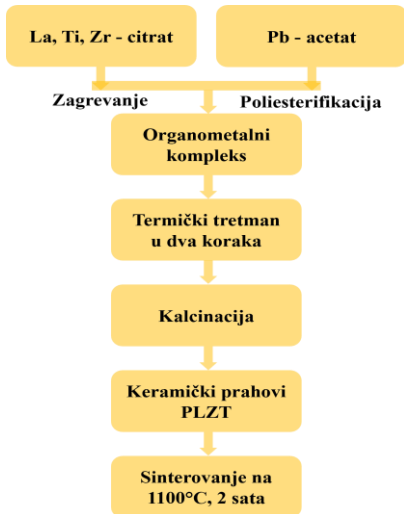
## II. EKSPERIMENTALNI DEO

Za pripremu PLZT keramičkih prahova su korišćene dve različite tehnike a) modifikovani Pechini proces, odnosno metod polimernog prekursora (PMM) i b) parcijalni oksalat metod (B).

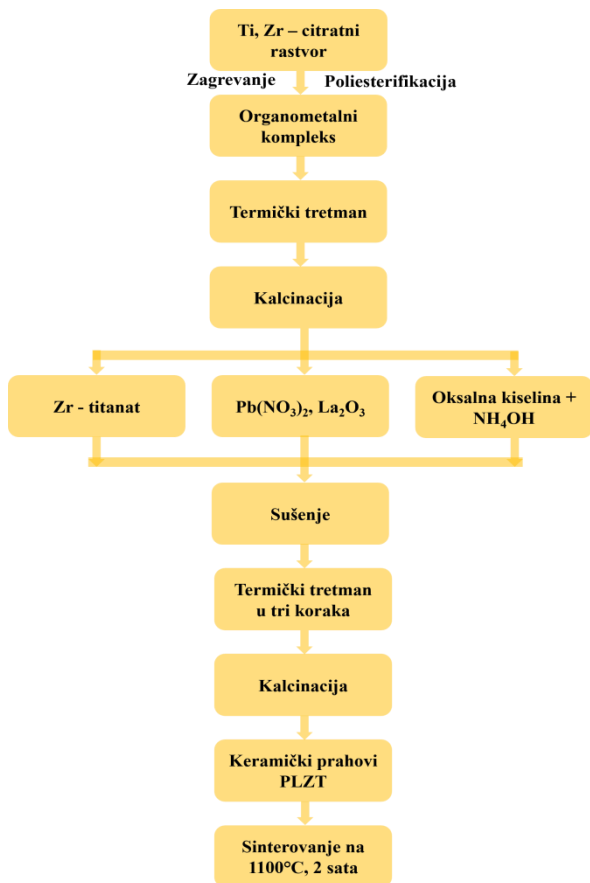
U metodi polimernog prekursora organometalni kompleks se dobija počev od La, Ti, Zr-citrata i Pb-acetata, a nakon termičke obrade i kalcinacije prah se melje i presuje u pelete. Prekursor korišćen za pripremu PLZT praha parcijalnom oksalatnom metodom, sastojao se od rastvora Ti-Zr citrata, olova i lantan oksalata. Posle termičke obrade u tri koraka i kalcinacije, prah je takođe mleven i presovan u pelete. Jedna grupa peleta je sinterovana na 1100°C u trajanju od 2 sata konvencionalnim postupkom sinterovanja, a druga grupa peleta je toplo presovana na pritisku od 40 MPa a zatim sinterovana na istoj temperaturi u istom vremenskom intervalu. Da bi se smanjio gubitak PbO tokom sinterovanja, sinterovanje je vršeno u atmosferi kiseonika. Dijagrami toka dobijanja PLZT keramike PMM i B metodom dati su na slikama 1 i 2.

Mikrostruktura PLZT keramike, dobijene različitim poreklom praha i postupcima sinterovanja, ispitana je skenirajućim elektronskim mikroskopom, JSM 5300, JEOL, Japan, opremljenim EDS sistemom (Energy Dispersive

Spectroscopy). Gustine ispitivanih uzoraka su merene Arhimedovom metodom. Za merenje dielektričnih svojstava na uzorke je naneta srebrna pasta. Permitivnost i dielektrični gubici su mereni Agilent 4284 LCR metrom, u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz na sobnoj temperaturi. Varijacija dielektrične konstante sa temperaturom merena je u temperaturnom intervalu od 25°C do 180°C.



Sl. 1 Dijagram toka dobijanja PLZT keramike Pechini metodom.



Sl. 2 Dijagram toka dobijanja PLZT keramike oksalatnim postupkom.

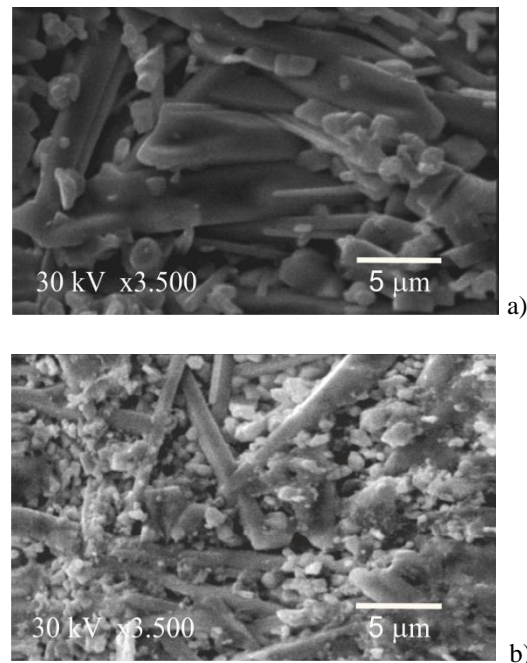
### III. REZULTATI I DISKUSIJA

#### A. Mikrostrukturalna svojstva

PLZT keramika korišćena u ovom radu pripremljena je prema hemijskoj formuli  $Pb_{0.905}La_{0.095}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.976}O_3$  sa viškom PbO. Uloga viška PbO, koji podstiče sinterovanje u tečnoj fazi, je veoma važna u početnoj i srednjoj fazi sinterovanja. Isparavanje PbO u završnoj fazi sinterovanja je korisno za formiranje defekata rešetke koji pojačavaju difuziju atoma, pri čemu se povećava gustina uzoraka. Modifikovana Pechini tehnika, ima prednost zato što se kalcinacija prahova odvija na temperaturama nižim od onih koje se zahtevaju konvencionalnim metodama, pri čemu se na ovaj način postiže dobra stehiometrija prahova.

Za obe primenjene metode sinteze praha je karakteristično da se konačno formiranje faza završava nakon kalcinacije na temperaturi od 700°C, pri čemu dobijeni prahovi pokazuju prisustvo samo čiste PLZT faze. U svim sinterovanim uzorcima, bez obzira dali su dobijeni toplim presovanjem ili konvencionalnim sinterovanjem, postiže se visok stepen sinterovane gustine koja se kreće do 94% teorijske gustine.

Mikrostrukture PLZT keramike, dobijene od prahova pripremljenih metodom polimernih prekursora (PMM), i sinterovanih na 1100°C, prikazane su na slici 3. Zbog submikronske veličine čestica kao i prisustva visoke reaktivnosti praha, primećena je neujednačena mikrostruktura uzoraka, za oba postupka sinterovanja (toplo presovanje i konvencionalni postupak sinterovanja).



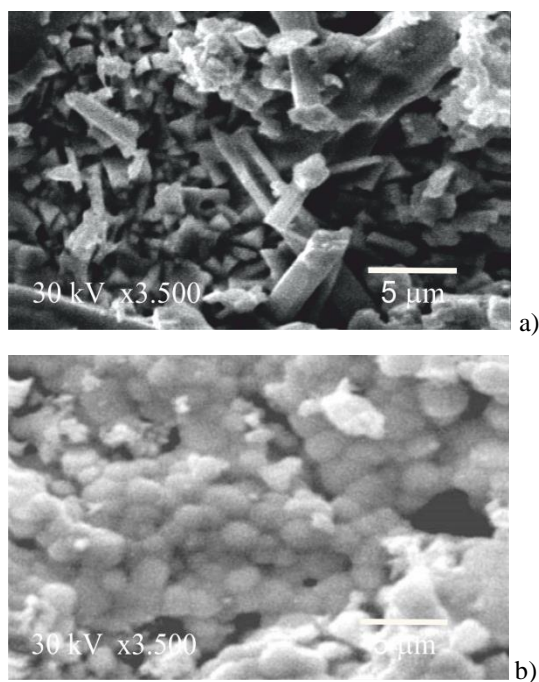
Sl. 3 SEM mikrostruktura PLZT keramike dobijene Pechini metodom a) toplo presovana i b) konvencionalni postupak sinterovanja.

U mikrostrukтури ovih uzoraka, razlikuju se tri različita regiona: prvi, sa nasumično orijentisanim izduženim zrnima koja imaju visok aspekt odnos širine i dužine, drugi sa tankim stubastim zrnima i treći region se uglavnom sastojao od sfernih zrna. Mikrostruktura je pokazala da su početni prahovi

submikronske veličine čestica, pripremljeni Pechini postupkom, izazvali preterani rast zrna tokom sinterovanja. Veličina zrna kod uzoraka PLZT keramike dobijenih PMM metodom kretala se od 2-4  $\mu\text{m}$  u sitnozrnim regionima do 10  $\mu\text{m}$  kod izduženih zrna.

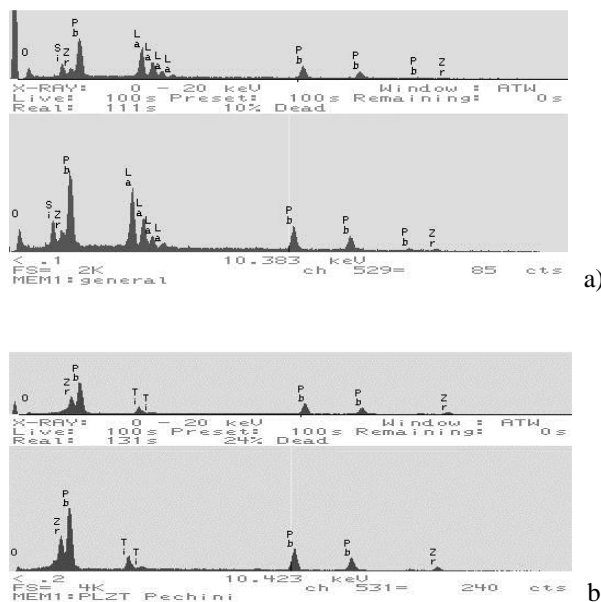
Mikrostruktura PLZT keramike dobijene parcijalnim oksalatnim postupkom se znatno razlikuje od one dobijene PMM metodom (sl.4). Mikrostruktura uzorka dobijenog oksalatnom metodom i toplim presovanjem otkriva prisustvo kuboidnih zrna duž granice izduženih zrna. Takođe su prisutna i zrna igličastog oblika i poliedarska zrna. Prosečna veličina kubičnih zrna je manja od 5  $\mu\text{m}$ .

Mikrostruktura keramičkih uzoraka dobijenih oksalatnom metodom i konvencionalnim postupkom sinterovanja je ujednačena po celom uzorku, a veličina i oblik zrna su skoro identični (sl.4b). Zrna su sfernog oblika sa prosečnom veličinom oko 1-2  $\mu\text{m}$ . Međutim, primećeno je prisustvo malih pora, manjih od 1  $\mu\text{m}$ , unutar i između zrna.



Sl. 4 SEM mikrostruktura PLZT keramike dobijene oksalatnim postupkom a) toplo presovana i b) konvencionalna metoda.

Neuniformnost mikrostrukture, posebno na ivici uzoraka, određena je EDS spektrima. Sastav dugih, izduženih zrna u uzorcima PLZT (PMM) i PLZT (B) je prilično različit. EDS spektar za PLZT (PMM) uzorak, ukazuje da su izdužena zrna, bogata Pb i La fazom (sl.5a). Odnos Pb/Zr u izduženim zrnima je relativno veći u poređenju sa drugim regionom. S obzirom na malu koncentraciju La, manju od 1 tež.%, La se ne može detektovati energetsko disperzivnom spektroskopijom osim ako nije prisutna nehomogena distribucija i segregacija La. Odgovarajući EDS spektar uzet iz regiona sa izduženim zrnima u PLZT (B) keramici (Sl.5b) jasno pokazuje prisustvo novoformiranih faza bogatih Pb i Zr sa tragovima La.



Sl.5 EDS spektar PLZT keramike dobijene a) Pechini metodom i b) oksalatnom metodom.

## B. Električna svojstva

Uticaj načina pripreme praha i dobijene mikrostrukture na dielektrične osobine ispitivan je preko promene zavisnosti dielektrične konstante i tangensa ugla gubitaka od frekvencije i temperature.

Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike, dobijene različitim tehnikama, u funkciji frekvencije data je na slici 6.

Frekventni opseg za sve ispitivane uzorke kretao se od 1 kHz do 20 kHz.

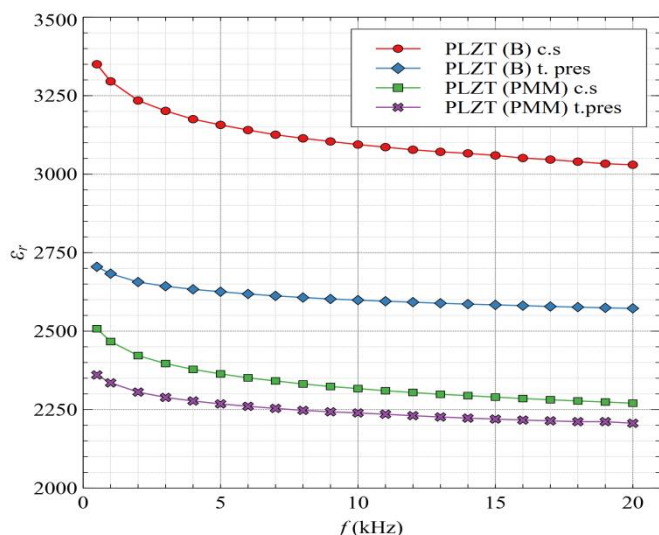
Za sve sinterovane uzorke je karakteristična visoka vrednost dielektrične konstante na nižim frekvencijama. Sa povećanjem frekvencije uočeno je sporo monotono smanjenje njene vrednosti do frekvencije od 10kHz, kad je promena postala skoro konstantna.

Takođe vrednost dielektrične konstante je veća u uzorcima dobijenim konvencionalnim postupkom sinterovanja (uzorci su označeni kao c.s) u poređenju sa toplo presovanim PLZT uzorcima.

Razlika u dielektričnim konstantama može biti direktno povezana sa varijacijama u mikrostrukтури, veličini i sastavu zrna.

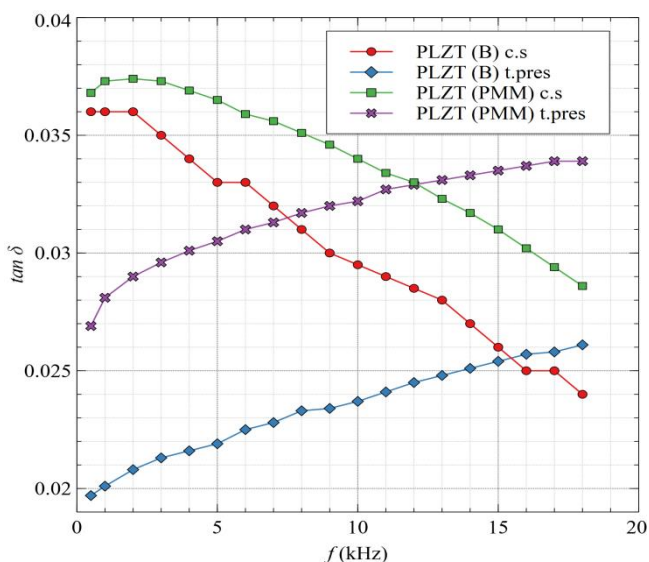
Različita veličina i oblik zrna u toplo presovanoj keramici primećena u PLZT (PMM) i PLZT (B) doprinosi nižoj dielektričnoj permitivnosti. U uzorcima dobijenim konvencionalnim sinterovanjem karakteristična je uniformnija mikrostruktura što ima za posledicu više vrednosti dielektrične konstante i izraženiju promenu  $\epsilon_r$  sa frekvencijom.





Sl. 6. Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike od frekvencije.

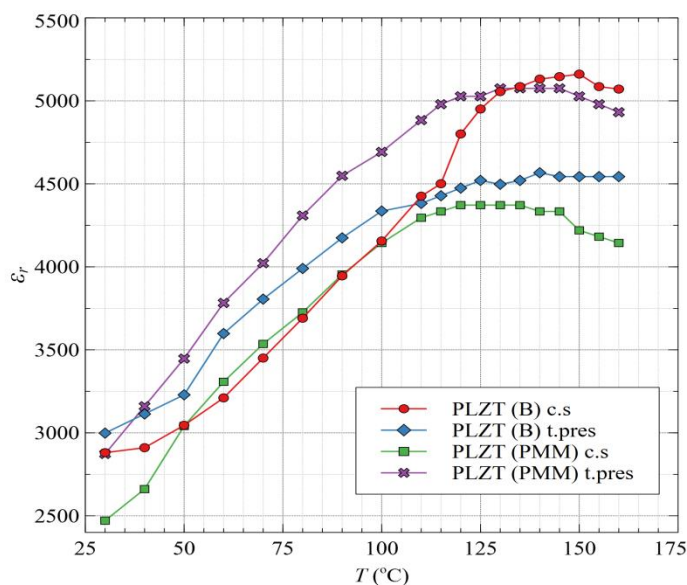
Najviša vrednost dielektrične konstante na 1kHz,  $\epsilon_r = 3400$ , je izmerena za PLZT keramiku dobijenu oksalatnim postupkom kovencionalnim sinterovanjem. Najnižu vrednost pokazuje PLZT (PMM) toplo presovana keramika ( $\epsilon_r = 2400$ ).



Sl. 7. Zavisnost  $\tan \delta$  od frekvencije za PLZT keramiku.

Na osnovu merenja dielektričnih gubitaka u frekventnom opsegu od 1 kHz do 20 kHz, prikazanih na slici 7, može se zaključiti da su dielektrični gubici za sve uzorke veoma mali i kreću se od 0.018 do 0.037. Najveća vrednost od 0.037 na 1kHz i značajna promena  $\tan \delta$  u odnosu na frekvenciju, od 0.037 do 0.023 na 20 kHz, pokazuju PLZT (B) uzorci dobijeni konvencionalnim sinterovanjem. Neuobičajena frekventna zavisnost  $\tan \delta$ , odnosno povećanje  $\tan \delta$  sa frekvencijom, primećena je u toplo presovanim PLZT uzorcima. Za razliku od dielektrične konstante, koja pokazuje male promene u frekventnom opsegu i postaje konstantna na frekvenciji većoj od 10 kHz, dielektrični gubici na sobnoj temperaturi uglavnom opadaju sa frekvencijom. Bez obzira na male razlike u  $\tan \delta$ , odgovor tangens gubitaka na kompozicionu i

mikrostrukturnu uniformnost je osetljiviji i selektivniji u poređenju sa dielektričnom konstantom.



Sl. 8. Zavisnost dielektrične konstante PLZT keramike od temperature.

Uticaj načina pripreme praha i mikrostrukture na dielektrično ponašanje PLZT keramike može se proceniti pomoću krivih zavisnost dielektrične konstante od temperature. Promena dielektrične konstante sa temperaturom za PLZT keramiku prikazana je na sl.8. Za sve ispitivane uzorke karakterističan je porast dielektrične konstante. Maksimum dostižu na temperaturi od 130-140°C a zatim dolazi do smanjenja vrednosti  $\epsilon_r$ . Za obe metode sinteze praha promene su izraženije kod uzoraka dobijenih konvencionalnim sinterovanjem. Najveća promena vrednosti dielektrične konstante (od 2800 do 5160) primećena je kod PLZT (B) uzoraka koji su dobijeni konvencionalnim postupkom za koje je karakteristična sitnozrna i uniformna mikrostruktura. To se može videti iz odnosa maksimalne vrednosti dielektrične konstante i dielektrične konstante na sobnoj temperaturi tj.  $\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$ , (Tabela I). Vrednosti dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka kao i odnos  $\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$  date su u tabeli I.

TABELA I  
DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA ISPITIVANE UZORKE

Uzorci PLZT	$\epsilon_r$ na $T=300K$	$\epsilon_r, \max$	$\tan \delta$	$\epsilon_{rmax}/\epsilon_{rmin}$
PLZT (B) c.s	2800	5160	0.036	1.84
PLZT (B) t. pres	2900	4566	0.018	1.57
PLZT (PMM) c.s	2500	4371	0.037	1.74
PLZT (PMM) t. pres	2800	5075	0.027	1.8

## IV. ZAKLJUČAK

U radu su ispitivani efekti pripreme praha i postupka sinterovanja na mikrostrukturne karakteristike PLZT keramike dobijene modifikovanom Pechini metodom i parcijalnim oksalatnim postupkom. Mikrostruktura PLZT(PMM) uzoraka sinterovanih na 1100°C, otkriva prisustvo tri različita regiona u uzorcima u pogledu oblika, veličine i sastava zrna. Izdužena zrna sastoje se od faza bogatih Pb i La, a odnos Pb/Zr je relativno veći u poređenju sa drugim regionom u uzorku. Odgovarajući EDS spektar izduženih zrna u PLZT keramici, dobijenoj oksalatnim postupkom, otkriva prisustvo faza bogatih Pb i Zr sa tragom La. Mikrostruktura PLZT (B) uzoraka primenom konvencionalnog postupka sinterovanja bila je ujednačena u svim uzorcima, a veličina i oblik zrna su bili skoro identični. Dielektrična konstanta na sobnoj temperaturi svih ispitivanih uzoraka kreće se u rasponu od 2400 do 3400 i viša je kod uzoraka dobijenih konvencionalnim postupkom sinterovanja. Dielektrična konstanta ne varira sa frekvencijom iznad 10 kHz. Generalno, dielektrični gubici su veoma mali i kreću se u opsegu od 0.018 do 0.037 na 1 kHz. Frekventna osetljivost  $\tan\delta$  je otkrivena u svim ispitivanim uzorcima. Sporo povećanje  $\tan\delta$  sa frekvencijom se detektuje u tople presovanim PLZT(Nb) i PLZT(B), u poređenju sa drugim uzorcima koji pokazuju smanjenje dielektričnih gubitaka sa frekvencijom. Najveću promenu  $\epsilon_r$  sa temperaturom pokazuju PLZT (B) uzorci dobijeni konvencionalnim postupkom.

## ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ev. br. 451-03-68/2022-14/200102).

## LITERATURA

- [1] G.H.Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology", J.Am.Cer.Soc. 82 (4), pp.797-818, 1999.
- [2] G.H.Herting,, "Processing of Transparent Electrooptic Ceramic" (T.S.Ien and J.Park, eds) Science Press, pp. 25-28, Beijing, 1984.
- [3] A. Kumar, S. R. Emani, K. C. J. Raju, J. Ryu, A. R. James, Investigation of the Effects of Reduced Sintering Temperature on

Dielectric, Ferroelectric and Energy Storage Properties of Microwave-Sintered PLZT 8/60/40 Ceramics, Energies, 13, 6457, 2020.

- [4] A.I.Scheglova, I.L.Kislova, T.S.Ilina, D.A.Kiselev, E.V. Barabanova, A.I.Ivanova, Dielectric and Piezoelectric Properties of PLZT x/40/60 (x = 5; 12) Ceramics, Russian Microelectronics, volume 50, pp. 673–678 (2021)
- [5] L.B.Kong, J.Ma,W.Zhu, O.K.Tan, "Preparation and characterization of PLZT (8/65/35) ceramics via reaction sintering from ball milled powders", Mater.Lett. 52 pp.378-387, 2002.
- [6] Hu, Z.; Ma, B.; Liu, S.; Narayanan, M.; Balachandran, U. Relaxor behavior and energy storage performance of ferroelectric PLZT thin films with different Zr/Ti ratios. Ceram. Int. 2014, 40, 557–562.
- [7] C.Huang, J.Xua, Z.Fang, D.Ai, W.Zhou, L.Zhao, J.Sun, Q.Wanga, "Effect of preparation process on properties of PLZT (9/65/35) transparent ceramics", Journal of Alloys and Compounds, Vol 723, No.5, pp. 602-610, 2017.
- [8] M.P.Pechini, US Patent No 3.330.697, 1976.

PLZT ceramics belongs to one of the very important groups of functional materials that form the basis for the production of a large number of electronic devices. The microstructure and dielectric properties of ceramics depend on the powder preparation and heat treatment conditions. PLZT powders used in this work were prepared in two different ways, modified by the Pechini method, using the polymer precursor method (PMM) and the partial oxalate method (B). The sintering process, including hot pressing, was performed at a temperature of 1100°C. The microstructure and phase composition were investigated by SEM and EDS analysis, while the change of dielectric constant and dielectric losses were measured in the frequency range from 1 kHz to 20 kHz, and in the temperature range from 25 to 180°C. A significant difference in microstructure and dielectric properties depending on the origin of the powder and the sintering process was observed in the tested samples. The microstructure of PLZT (PMM) samples reveals the presence of three different regions in the samples in terms of grain shape, size and composition. Ceramics obtained by the oxalate process are characterized by cuboid grains along the border of elongated grains as well as polyhedral grains.

### Microstructural and dielectric characterization of PLZT ceramics

Vesna Paunović, Miloš Marjanović, Zoran Prijčić