

Ferroelektromos kerámiák I.

Elméleti alapok, anyagrendszerek és tulajdonságok

Rádóczy Tünde – Kovács Kristóf

Veszprémi Egyetem Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszéke

kris@almos.vein.hu

Ferroelectric ceramics I. – Theoretical background, materials and properties

Theoretical background of ferroelectric ceramics is discussed in the first part of this review. Ferroelectric ceramics find applications not only in demanding applications requiring high performance yet small size capacitors and polycrystalline semiconductors, but

also in many other fields of electronics. Microstructure of dielectric materials and semiconductors as well as concentration of dopants is of utmost importance in controlling properties using engineering on a molecular scale. Ionic substitutions of perovskite crystal lattice lead to semiconductors having outstanding electrical properties. Barium titanate is a well known example of ferroelectric materials having spontaneous polarization.

Kétrészes cikksorozatunk első részében áttekinthetjük a ferroelektromos kerámiák elméleti alapjait. A második rész bemutatja a hagyományostól eltérő előállítási lehetőségeket, a legújabb kutatási eredményeket, a mikroszerkezet és tulajdonságok kapcsolatát, és rávilágít az anyagrendszerben rejlő ígéretes lehetőségekre.

A Veszprémi Egyetemen Déri Márta professzor iskola-teremtő irányításával évtizedeken át folytatott kutatások-fejlesztések eredményeit több tucat diplomadolgozat és doktori értekezés örzi, de az új anyagokat, anyagrendszereket felhasználta az ipar is: a Kőbányai Porcelángyár a múlt század második felében világszínvonalú termékeivel kivívta az igényes felhasználók elismerését. Nagy kár, hogy a felhalmozódott tudás, gyártási tapasztalat a gazdasági és politikai környezet változásainak áldozata lett, de a gyár felszámolása után néhány lelkes munkatárs ma is tovább dolgozik, eredményesen részt vesz több hazai és nemzetközi projektben. A kutatások folytatását, létjogosultságát igazolja, hogy szerte a világon ma is rangos egyetemeken, akadémiái és ipari kutatóintézetekben szakemberek százai kutatják a ferroelektromos kerámiák tulajdonságait, előállításának és felhasználásának lehetőségeit.

A 20. század első felében rohamosan megindult a technika, különösen az elektronika fejlődése, ami új, a fokozott igényeknek megfelelő funkcionális anyagokat követelt, és létrehozott a híradástechnikai kerámiák gyártására egy új iparágat. Ez az új iparág „hagyományos” nyersanyagokkal szigetelő kerámiák, oxidok, kerámia dielektrikumok, kondenzátoranyagok gyártásával indult el. A termékválaszték

később kerámiai félvezetőkkel, mágneses kerámiákkal, piezoelektromos anyagokkal és új, molekuláris szinten tudatosan tervezett anyagrendszerekkel bővült [3].

A speciális igények kielégítésére, a nagy fajlagos kapacitású, kisméretű kondenzátorok, illetve szabályozott tulajdonságú félvezetők előállítása mellett az elektronika számos más területén alkalmazzák a különleges tulajdonságú ferroelektromos anyagokat. A dielektrikumok és félvezetők mikroszerkezete, valamint az alkalmazott adalékanyagok minősége és mennyisége döntően befolyásolja a tulajdonságokat.

A ferroelektromos anyagok rövid története

A történet az újkor hajnaláig, egészen az 1600-as évek közepéig nyúlik vissza, amikor is Elie Seignette La Rochelle-ben először állította elő az enyhe hashajtó hatású rochelle-sót orvosi célokra [2]. Közel 200 év telt el addig, amíg felfedezték, hogy ez a vízoldható kristály piroelektromos (1824), a hő hatására polarizálódik. Újabb fél évszázad elteltével felfedezték a kristály piezoelektromos tulajdonságait (1880), vagyis mechanikai hatásra (erő hatására) is polarizálódik. Végül újabb 40 év elteltével Joseph Vasek ugyanezen az anyagon felfedezte a ferroelektromosság jelenségét [1]. A seignette-só, más néven rochelle-só (kálium-nátrium-tartarát, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) dielektrumos viselkedésének anomáliáit először 1917-ben figyelték meg, a mágneses anomáliára azonban csak 1929-ben mutattak rá. A kuta-

tások eredményeként az 1940-es években jelentek meg a nagy permittivitású kerámiai szigetelőanyagok. A tudomány történetében nem először fordult elő, hogy a kutatást, fejlesztést a katonaság kezdeményezte és támogatta. A katonai rádiókhoz nagy kapacitású, kisméretű és a mostoha körülményeknek, durva mechanikai hatásoknak jól ellenálló kondenzátorokra, dielektrikumokra volt szükség. A széles körű elterjedést, a felhasználást az a felismerés tette lehetővé, hogy vannak olyan ferroelektromos anyagok, melyek nagyfokú kristályszimmetriájuk miatt polikristályos alakban is ferroelektromosak.

Az elnevezés a laikusok számára első hallásra megtévesztő lehet, hiszen a ferroelektromos anyagok vasat nem tartalmaznak. A név a ferromágneses anyagokkal való analógia miatt terjedt el (mindkét anyag doménszerkezetű, a ferromágneses és ferroelektromos anyagok térerősség-indukció, illetve térerősség-polarizáció függvénye egyaránt hiszterézist mutat stb.).

A bárium-titanát volt az első, kerámiai technológiával előállított polikristályos ferroelektromos anyag. Ezt a tulajdonságát 1944-ben fedezték fel. Ekkor széles körű kutatás indult egyrészt újabb polikristályos ferroelektromos dielektrikumok fejlesztésére, másrészt az anyagok tulajdonságainak pontos felderítésére. Ezt követte az ólom-cirkon-titanát (PZT) piezoelektromos kerámia felfedezése az 1950-es évek közepén. A transzparens, elektrooptikai célokra alkalmazható ólom-lantán-cirkon-titanát kerámiaikat az 1960-as évek végén fejlesztették ki. A ferroelektromos kompozitokat az 1970-es évek végén, míg az ólom-magnézium-niobát (PNM) relaxor kerámiaikat és a szol-gél technikával készült ferroelektromos vékony rétegeket az 1980-as években fedezték fel. Ezzel egy időben új, a mikrohullámú hírközlés terjedésével egyre fontosabb alkalmazási területen, a felületi hullámszűrők anyagrendszerei között hódítanak a bárium-titanátra épülő anyagrendszerek. Az 1990-es években megjelentek a szilícium-egy kristályra integrált ferroelektromos filmek. A kutatások napjainkban is nagy erővel folynak az újabb ferroelektromos anyagrendszerek és alkalmazások fejlesztésére.

A ferroelektromosság jelensége

Az elektromos térben való viselkedésük szerint a szigetelőanyagokat a mágneses analógia alapján három csoportba sorolhatjuk:

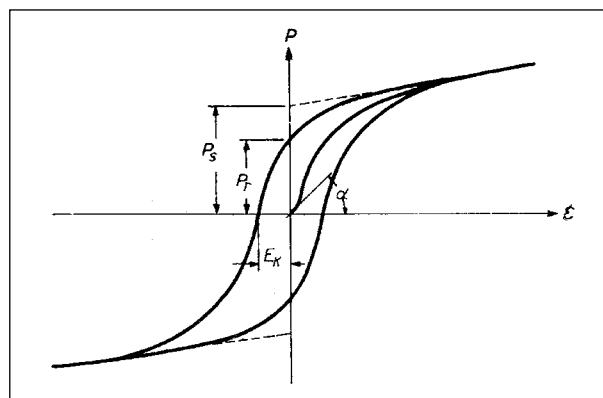
- dielektromos,
- paraelektromos,
- ferroelektromos anyagok.

A dielektromos anyagok molekulái alapállapotban nem polárosak, a pozitív és negatív töltések súlypontja egybeesik. A külső elektromos tér polarizálja az anyagot. A polarizáció független a hőmérséklettől.

A paraelektromos anyagok molekulái dipólusok. Ezek a külső elektromos tér hatására irányítódnak. Az eltolódási

polarizációhoz tehát orientációs polarizáció is járul. Ez a polarizáció már függ a hőmérséklettől, mivel a hőmozgás erősödése csökkenti az orientáció mértékét. A dielektromos és a paraelektromos anyagokra egyaránt jellemző, hogy a polarizáció az elektromos tér lineáris függvénye, és azzal egyirányú. A permittivitás (korábbi nevén dielektromos állandó) értéke független a térerősségtől [1].

A ferroelektromos anyagokban a polarizáció és a külső elektromos tér közti összefüggés nem lineáris. Már külső elektromos tér nélkül is bizonyos mértékig irányítottak a permanens dipólusok. A ferroelektromos anyagok legjellemzőbb tulajdonsága, hogy permanens polarizációjuk reverzibilis. Ennek oka, hogy a ferroelektromos anyagok poláros szerkezete egy nem poláros kristály anyhe deformációjából származtatható. Ez a megfordíthatóság nemlineáris dielektromos tulajdonságot vonz maga után. A ferroelektromos kristályban a polarizáció értéke a külső elektromos tér függvényében hiszterézisgörbe mentén változik (1. ábra).



1. ábra. A polarizáció értéke a külső elektromos tér függvényében
Polarization as a function of electric field

A görbéből megállapítható a spontán polarizáció értéke (P_s). A térerősség megszűnése után is polarizált állapotban marad a kristály, ezt remanens polarizációnak nevezzük (P_r).

A remanens polarizáció megszüntetéséhez szükséges koercitív térerősség (E_K) előjele természetesen ellentétes a polarizációt létrehozó külső elektromos tér irányával. Az analóg mennyiségekkel hasonlóan értelmezhető a ferromágneses anyagok hiszterézisgörbéje is. A ferromágnesség és a ferroelektromosság egyaránt hőmérséklet-függő jelenség. A ferroelektromosság egy meghatározott hőmérsékleti tartományban vagy egy meghatározott hőmérsékleti értéken alakul ki. Ezt a hőmérsékletet Curie-pontnak nevezzük. A ferroelektromosságba való átmenet hőmérsékletén a Curie-Weiss-törvény értelmében a permittivitás maximális értékű.

A ferroelektromos kerámiaikat – hasonlóan a ferromágneses anyagokhoz – azonos spontán polarizációjú mezőkből, úgynevezett doménekből épülnek fel. Az egyes domének

polarizációja véletlenszerű elrendeződésben eltérő irányú, így az összes domén polarizációját tekintve az anyag kívülről elektromosan semleges. A ferroelektromos anyagok polarizációja külső elektromos mezővel átrendezhető.

A ferroelektromoság meghatározott kristályszerkezetekhez kötődik, csak polártengellyel rendelkező kristályosztályokban fordul elő [4].

Ferroelektromos anyagok csoportosítása

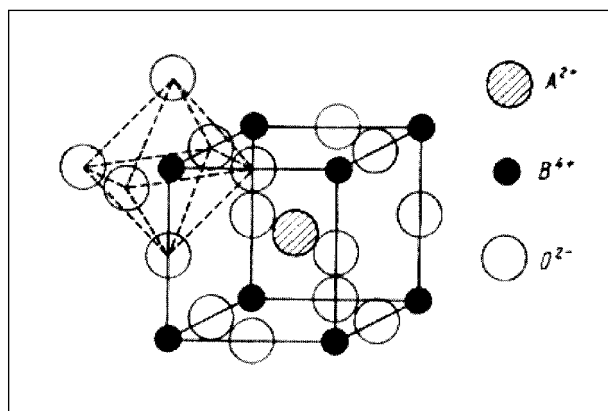
A ferroelektromos kerámiákat négy csoportba soroljuk [2]. A csoportosítás alapja az elemi cella, a csoportok a neveiket pedig egy-egy jellemző képviselőjükéről kapták.

1. volfrám-bronz csoport,
2. oxigén-oktaédes csoport,
3. piroklor csoport
4. bizmutréteg szerkezetű csoport.

Ezek közül a második, az ABO_3 perovszkit csoport a legfontosabb.

A perovszkit kristályszerkezet

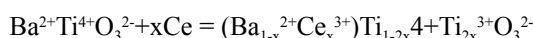
Az ABO_3 általános képlettel leírható vegyületcsoportot a szakirodalom általánosan perovszkitszerkezetnek nevezi. A csoport a perovszkitásvány ($CaTiO_3$) után kapta a nevét [1]. A perovszkitok a természetben ritkán előfordulók, de az ásványtanban jól ismert kristályok. A kisebb sugarú „B” ionokat az anionok oktaédesen veszik körül, és a nagyobb „A” ionoknak 12-es koordinációs számuk van az anionnal, ahol „A” a sarkokon lévő két vegyértékű ion (például Ca^{2+} , Ba^{2+}), „B” pedig a központi, 4 vegyértékű kation (például Ti^{4+}), amelyet oxigén-oktaéder zár körbe. Valójában a központi kation kismértékben tetragonálisan torzult oxigén-tetraédernek nem a középpontjában van, hanem a c tengely irányában kissé eltolódva. Ez a szerkezet (2. ábra) több különleges tulajdonságot, egyebek mellett nagy permittivitást és egyes fématomok esetén ferroelektromosságot biztosít.



2. ábra. A perovszkit kristályszerkezet
Perovskite crystal structure

A perovszkitrácsban a lehetséges sokféle ionhelyettesítés módját ad olyan jellegű rács hibák létrehozására, melyek hatására az anyag félvezetővé válik. Szennyezések hatására az egyenáramú fajlagos ellenállás szobahőmérsékleten jelentősen csökken. Az ellenállásnak a hőmérséklettel való változásában anomália figyelhető meg: a Curie-pont közelében az ellenállás hirtelen növekszik, majd maximumot ér el, és újra csökkeni kezd. Ezzel együtt jelentős mértékben változik, a Curie-ponttól távol eső hőmérsékleten a perovszkitszerkezetű félvezetők fajlagos ellenállása a növekvő hőmérséklettel csökken. A változást a tetragonális-köbös fázisátalakulás kíséri.

A vezetés mechanizmusa minden esetben vegyérték-váltásra vezethető vissza, amit a titániumnak többféle oxidációs fokon való jelenléte tesz lehetővé [5, 6, 8]. A cériummal adalékolt bárium-titanát esetében például:



A félvezető tulajdonságú, perovszkitszerkezetű ferroelektromos anyagok ellenállásának alakulására és a vezetés mechanizmusára vonatkozó irodalmi megállapítások az alábbiakban foglalhatók össze. $BaTiO_3$ -típusú perovszkitban a Ba^{2+} -iont valamilyen három vegyértékű kationnal (donor szennyező), célszerű ritkaföldfém-ionnal, helyettesítve n-típusú vezetés jön létre. Ugyanez a hatás érhető el a Ti^{4+} -ionoknak öt vagy hat vegyértékű ionokkal – például Nb^{5+} vagy W^{6+} – történő helyettesítésével. A Curie-hőmérséklettől távol eső hőmérsékleten az így vezetővé tett polikristályos anyagok a kerámiai természetben megszokott módon változtatják ellenállásukat a hőmérséklet függvényében. Növekvő hőmérséklettel az ellenállás az ismert logaritmikus összefüggés szerint változik, exponenciális alakban:

$$R = C \cdot e^{E/kT}$$

ahol

k a Boltzmann-féle állandó: $0,86 \cdot 10^{-4}$ eV,

E az aktiválási energia eV-ban,

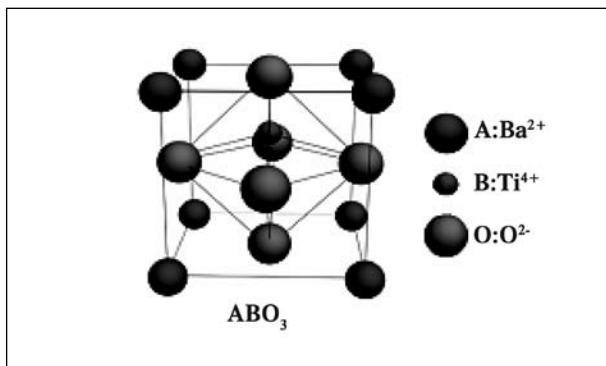
C az anyagi minőségtől függő állandó,

T a hőmérséklet K-ben.

Emelkedő hőmérséklettel, néhány fokkal a Curie-pont alatt az ellenállás növekedni kezd. Ezután újra negatív lesz az ellenállás hőmérsékleti együtthatója. A fajlagos ellenállásnak ez a viselkedése nagymértékben függ az előállítás körülményeitől.

A bárium-titanát

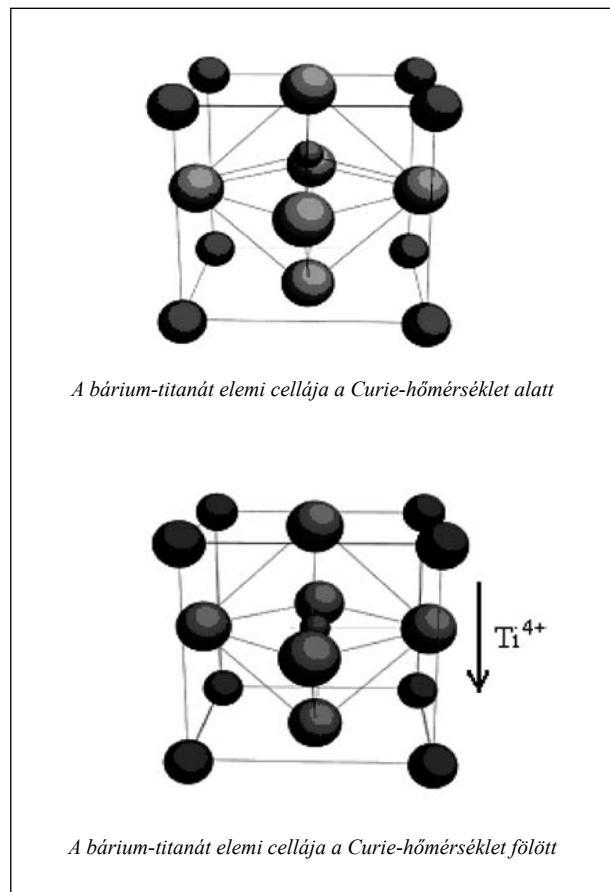
A perovszkitok legjelentősebb képviselője a bárium-titanát ($BaTiO_3$). Elemi cellájában a lapközepeken lévő oxigén-oktaéderben a Ti^{4+} ion a központi kation (B hely), míg a Ba^{2+} ionok az elemi cella csúcsain helyezkednek el (3. ábra).



3. ábra. A bárium-titanát elemi cellája
Unit cell of barium titanate

A polarizációt a központi Ti^{4+} ion elmozdulása okozza, ami reverzibilis. Amikor elektromos mező hat az elemi cellára, a központi Ti^{4+} ion elmozdul egy új pozícióba az elemi cella c tengelye mentén, ha a térerősségvektornak van a c tengellyel párhuzamos komponense. A domén polarizációs vektorok eredeti, véletlenszerű orientációja visszaállítható, ha az anyagot annak Curie-hőmérséklete (T_c) fölé melegítjük. Ez az eljárás a termikus depolarizáció. A Curie-hőmérsékleten a permittivitás maximumot mutat, majd a T_c felett a permittivitás lassan csökken, mert a Ti^{4+} ion a központi pozícióba kerül (4. ábra).

A bárium-titanát jó példa azokra a ferroelektromos kristályokra, amelyekben a spontán polarizáció megjelenése az alrácsok eltolódásával magyarázható. Ez esetben a Ti-rács tolódik el az oxigénrácsokhoz képest. A bárium-titanát-alapú dielektrikumok a nagyfokú kristályszimmetria miatt polikristályos állapotban is ferroelektromos tulajdonságúak. A permittivitás függ az elektromos térerősségtől. A polikristályos anyag egyedi kristályai c tengelyükkel (poláros tengely) a tér irányába állnak be, sokszor még akkor is, ha eredeti helyzetükben c tengelyük iránya erre az irányra merőleges volt. Ha a hőmérséklet jóval a Curie-pont felett van, az elektromos tér irányító hatását a hőmozgás ellensúlyozza, viszont közvetlenül az átalakulási pont körül, a tetragonális szabályos átmenet zónájában az elektromos tér megnöveli a tetragonális átmenetek számát [7]. Bárium-titanát egykristályban és polikristályban is a külső elektromos tér hatására alakváltozás következik be, amely arányos a külső térerősség négyzetével. Ez az „elektrosztrikciós” hatás nagyságrendekkel nagyobb a bárium-titanátban, mint a dielektrikumokban általában. A bárium-titanát ($BaTiO_3$) abban különbözik a többi ferroelektromos anyagtól, hogy nem poláros állapotban nem piezoelektromos.



4. ábra. Termikus depolarizáció
Thermal depoling

Irodalom

- [1] *Déri, Márta*: Seignette-elektromos kerámiai anyagok, Akadémiai Kiadó, Budapest (1963).
- [2] *Haertling, G. H.*: Ferroelectric Ceramics: History and Technology, J. Amer. Ceram. Soc. 82 (4) p. 797–818. (1999).
- [3] *Roy, R.*: Rational Molecular Engineering of Ceramic Materials, J. Amer. Ceram. Soc. 60 (7-8) p. 350–63. (1977).
- [4] *Tamás, F.* (szerk.): Szilikátipari kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1976).
- [5] *Cheng Li, Z. – Bergman, B.*: Electrical properties and ageing characteristics of $BaTiO_3$ ceramics doped by single dopants, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (4) p. 441-5 (2005).
- [6] *Qi, J. – Gui, Zh. – Wang, Y. – Zhu, Q. – Wu, Y. – Li, L.*: The PTCR effect in $BaTiO_3$ ceramics modified by donor dopant, Ceram. Int. 28 (2) p. 2001.
- [7] *Hench, L. L. and West, J. K.*: Principles of electronic ceramics, John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [8] *Makovec, D. – Samardžija, Z. – Drofenik, M.*: Solid Solubility of Holmium, Yttrium, and Dysprosium in $BaTiO_3$, J. Amer. Ceram. Soc., 2004 July.

Dr. Rudnyánszky Pál

(kollégáinak és tisztelőinek Pali bácsi)

Magyar Köztársasági Ezüst Érdemkereszt kitüntetést kapott több mint ötvenéves eredményes, itthon és külföldön egyaránt elismert szakmai munkájának és emberi kvalitásának elismeréseként.

Gratulálunk és további jó egészséget kívánunk!