

Krzysztof KOGUT
Krzysztof KASPRZYK
Beata ZBOROMIRSKA–WNUKIEWICZ

MATERIAŁY O DUŻEJ PRZENIKALNOŚCI ELEKTRYCZNEJ WYKORZYSTYWANE DO KONSTRUKCJI UKŁADÓW POJEMNOŚCIOWYCH

STRESZCZENIE *W pracy opisano metodę otrzymywania materiałów o dużej przenikalności elektrycznej, które mogą być wykorzystane do konstrukcji układów pojemnościowych. Przedstawiono wyniki pomiarów podstawowych parametrów elektrycznych i materiałowych otrzymanych próbek. Określono optymalną temperaturę wypalania materiałów, która dla próbek $BaTiO_3$ nie domieszkowanych ZrO wynosiła ok. $1000^\circ C$.*

Słowa kluczowe: *dielektryki, przenikalność elektryczna, pojemność elektryczna, tytanian baru.*

1. WSTĘP

Dielektryki są bardzo ważną grupą materiałów elektrotechnicznych. Stosuje się je jako materiały izolacyjne w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych,

mgr inż. Krzysztof KOGUT, dr inż. Krzysztof KASPRZYK
e-mail: k.kogut@iel.wroc.pl, k.kasprzyk@iel.wroc.pl

dr inż. Beata ZBOROMIRSKA–WNUKIEWICZ
e-mail: beata@iel.wroc.pl

Pracownia Materiałów Ceramicznych i Biotworzyw
Instytut Elektrotechniki Oddział we Wrocławiu

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 248, 2010

aby odizolować poszczególne części i przewody od siebie oraz od obudowy [1]. Znajdują one zastosowanie również w konstrukcji urządzeń służących do magazynowania energii – kondensatorach jako część izolująca dwie elektrody.

W dielektrykach można wyróżnić pięć rodzajów polaryzacji: elektronową, jonową, dipolową, przestrzenną i spontaniczną. Charakteryzują się one różnym czasem relaksacji, a co za tym idzie różną wartością przenikalności względnej dielektryka w funkcji częstotliwości.

Przenikalność elektryczną można wyznaczyć między innymi na podstawie pomiarów impedancji zespolonej oraz wymiarów obiektu.

Można ją zapisywać w postaci zespolonej:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (1)$$

gdzie część urojona odpowiedzialna jest za straty, wynikające z występowania prądu przesunięcia (zmian polaryzacji pod wpływem zmian napięcia przemienego) i objawiające się w postaci ciepła wydzielanego w materiale, zaś część rzeczywista jest nazywana względną przenikalnością elektryczną.

Uwzględniając fundamentalne wzory na wartość gęstości prądu, natężenia pola elektrycznego jak i impedancji zastępczej można określić część rzeczywistą przenikalności elektrycznej:

$$(\varepsilon')^2 = \frac{d^2 \cdot (Z'')^2}{\omega^2 s^2 Z^4} \rightarrow \varepsilon' = \frac{d \cdot Z''}{\omega s Z^2} \quad (2)$$

oraz jej część urojoną:

$$\varepsilon'' = \frac{d \cdot Z'}{\omega s Z^2} \quad (3)$$

Jednocześnie współczynnik strat dielektrycznych wyrażony jest poprzez stosunek obu tych wielkości:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z'}{Z''} \quad (4)$$

Jak wynika ze wzorów zarówno wartość przenikalności elektrycznej jak i kąt stratności zależą od częstotliwości.

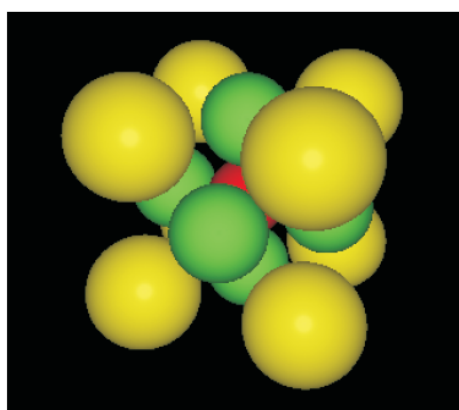
W artykule tym przedstawione zostały wyniki pomiarów pojemności, przenikalności elektrycznej jak i współczynnika strat dielektrycznych, otrzymanych materiałów, w funkcji częstotliwości.

2. MATERIAŁY NA BAZIE ZWIĄZKU TYTANU I BARU – PEROWSKITY

Materiały ferroelektryczne na bazie związków tytanu i baru ze względu na dużą wartość przenikalności elektrycznej, która w pewnych warunkach (temperatura Curie ok. 120°C) może osiągać wartość nawet na poziomie kilkunastu tysięcy, znajdują szerokie zastosowanie między innymi w konstrukcji kondensatorów [2, 3]. Tytanian baru jest wykorzystywany od lat pięćdziesiątych XX wieku. Lecz chemiczna metoda zol - żel jego wytwarzania jest stosowana od lat osiemdziesiątych XX wieku. Do produkcji wykorzystuje się rozmaite prekursory, będące źródłem głównych pierwiastków związku, które tworzą odpowiednią sieć krystaliczną [4].

Generalnie materiały te można zakwalifikować do grupy tzw. perowskitów.

Nazwa struktury pochodzi od minerału zwanego perowskitem, mającego wzór chemiczny CaTiO_3 , wykazuje strukturę przypominającą sześciąt, jednak właściwie jest to struktura rombowa. Wszystkie związki z grupy perowskitów wykazują taką budowę, co można ująć ogólnym wzorem ABO_3 [2].



- - jony A, zwykle kation metalu z grupy litowców lub berylowców
- - anion tlenkowy O^{2-} , rzadziej halogenkowy lub siarczkowy
- - kation B o liczbie koordynacyjnej równej 6 (najczęściej tytan, niob, tantal, mangan)

Rys. 1. Struktura perowskitu

3. PARAMETRY DECYDUJĄCE O WARTOŚCI POJEMNOŚCI MATERIAŁU, SPOSOBY ZWIĘKSZANIA POJEMNOŚCI ELEKTRYCZNEJ

Jak powszechnie wiadomo pojemność elektryczna zależy od przenikalności materiału jak również od wymiarów elektrod i dielektryka znajdującego się pomiędzy nimi. W przypadku kondensatora płaskiego mamy:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0s}{d} [F] \quad (5)$$

gdzie:

- ε_0 – przenikalność próżni $8,854287817 \cdot 10^{-12}$ F/m,
- ε – przenikalność środowiska,
- s – pole powierzchni elektrod,
- d – odległość między elektrodami.

A zatem aby zwiększyć pojemność należy zwiększyć powierzchnię elektrod, zmniejszyć grubość dielektryka pomiędzy elektrodami, lub też dobrać materiał charakteryzujący się dużą wartością przenikalności elektrycznej. Materiały na bazie tytanu i baru, charakteryzują się przenikalnością osiągającą wartości 10000 – 30000.

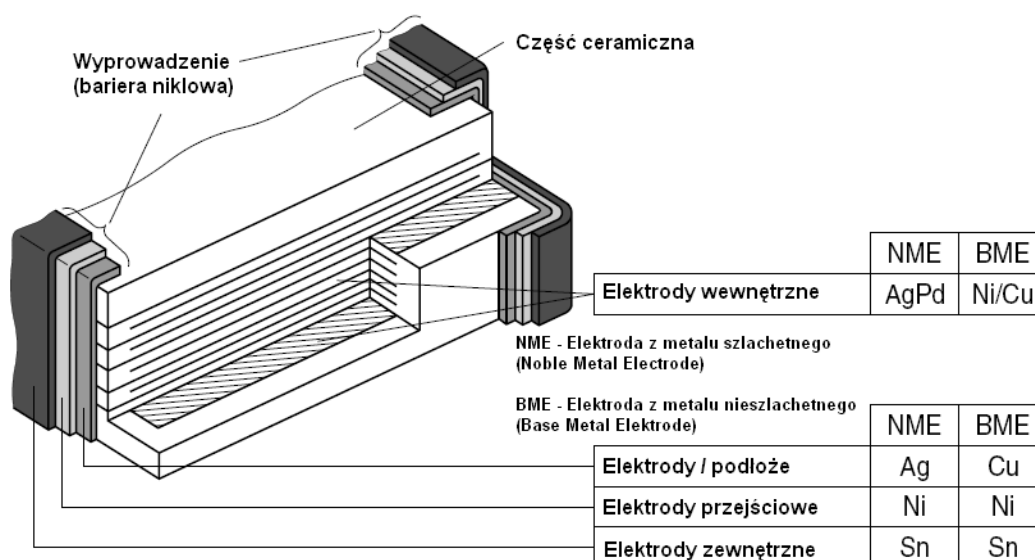
Kondensatory, które zbudowane są z wielu warstw (MLC – Multi Layer Capacitors), których grubość pojedynczej warstwy dielektrycznej jest na poziomie mikro lub nanometrów, jednocześnie posiadających dużą przenikalność elektryczną, ze względu na dużą wartość pojemności, wykorzystywane są w wielu dziedzinach szeroko pojętej elektrotechniki. Pojemność zwiększa się poprzez zastosowanie równoległego układu połączeń pojedynczych kondensatorów płaskich (rys. 2). Napięcie przebicia cienkiej warstwy jest stosunkowo niewielkie więc najkorzystniejsze jest tworzenie układów szeregowo równoległych.

Literatura z ostatnich lat podaje, że tendencja do otrzymywania dielektryków w postaci cienkiej warstwy to wykorzystanie chemicznych metod takich jak zol – żel [3].

Aby stworzyć kondensator wielowarstwowy (rys. 2) należy uwzględnić odpowiedni dobór materiałów z jakich wykonane są elektrody jak również dielektryk znajdujący się między nimi. Przygotowanie materiału odbywa się w wysokich temperaturach, tak aby izolator pomiędzy elektrodami skryształizował, a jednocześnie zachował właściwości decydujące o „łatwej” polaryzacji spontanicznej.

Temperatury wykorzystywane podczas procesu przygotowania materiałów znajdują się na ogół w przedziale 800 – 1400°C. A zatem należy zwrócić

uwagę na to czy związki będące prekursorami materiału dielektrycznego podczas technologii produkcji nie będą wchodziły w reakcję z materiałami wykorzystanymi na elektrody. Kolejnym ważnym czynnikiem jaki należy uwzględnić podczas produkcji wielowarstwowych układów pojemnościowych to temperatura topnienia elektrod. Musi być ona niższa niż temperatura podczas której wypala się materiał dielektryczny. Stąd najczęściej podaje się jako materiały stosowane na elektrody nikiel oraz tantal. Należy zwrócić również uwagę na współczynnik rozszerzalności cieplnej dotyczący zarówno długości jak i objętości próbek.



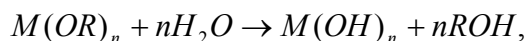
Rys. 2. Kondensator wielowarstwowy (MLC) w układzie równoległych połączeń kolejnych warstw [11]

Jak można zauważyć, konstruowanie układów pojemnościowych jest skomplikowane, a ilość czynników, które mogą znacząco wpływać na parametry układu jest duża. Biorąc jednak pod uwagę wszystkie parametry, które należy uwzględnić podczas procesu technologicznego decydujące o właściwościach układu, można próbować udoskonalać wielowarstwowe układy pojemnościowe tak aby ich zdolność do gromadzenia ładunku była jak największa, a cykle ładowania i rozładowywania jak najdłużej powtarzalne.

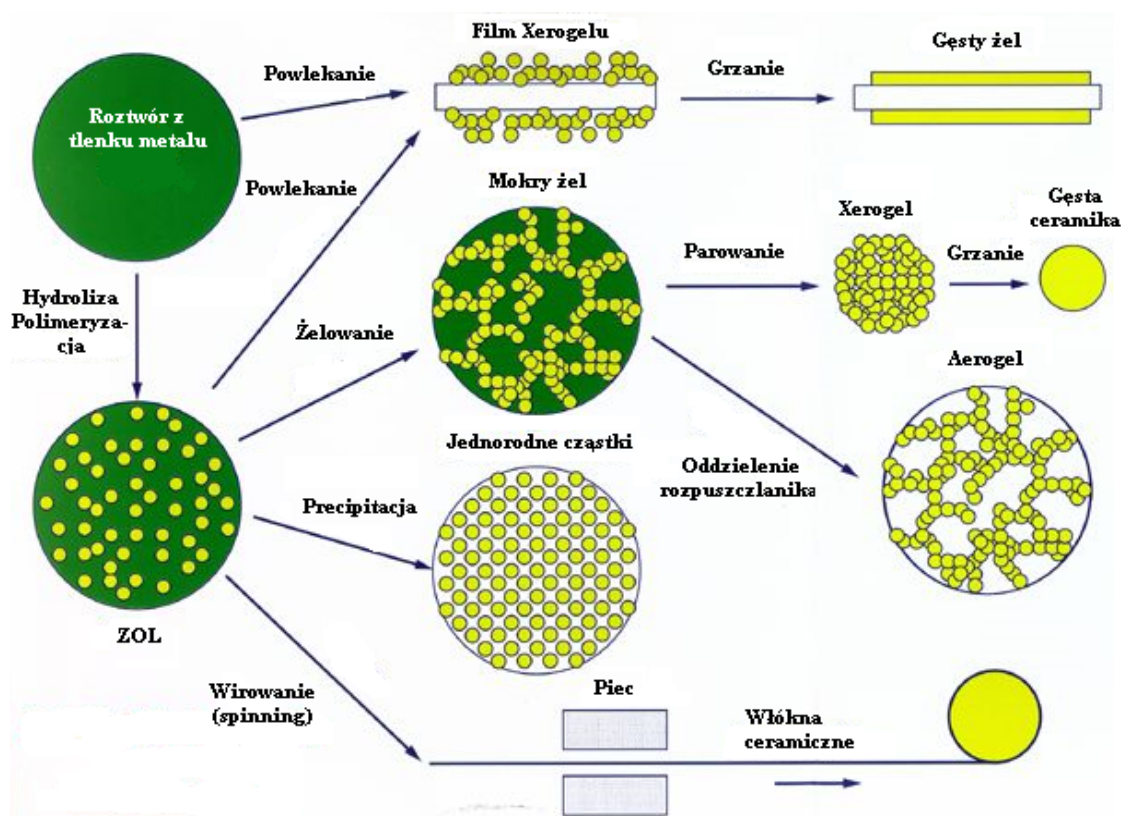
4. METODA ZOL – ŻEL

Nanomateriały można uzyskać między innymi za pomocą metody zol – żel (rys. 3), która polega na powolnym odwadnianiu wcześniej przygotowanego zolu

wodorotlenku oraz alkoholu danego metalu, prowadząc do zmiany zolu w żel [5, 6]. W metodzie tej wykorzystywana jest poniższa reakcja hydrolizy alkoholów:



gdzie: M – atom metalu o wartościowości n , R – grupa alkilowa, a jej produktami są wodorotlenek i alkohol. Wytrąconemu wodorotlenkowi metalu, w celu przeprowadzenia go w stan roztworu koloidalnego (zolu), zadaje się określoną ilość kwasu. Jak wykazały badania, szybkość peptyzacji zależy od temperatury. Odwadnianie zolu metodą parowania prowadzi do jego przejścia w żel. Kolejnym krokiem jest prażenie żelu (temperatury 400 – 850°C), w wyniku czego otrzymuje się proszki, np. tlenków. Etap ten decyduje o kształcie i wielkości ziaren oraz zdolności proszku do spiekania (rys. 3).



Rys. 3. Metoda zol – żel [7]

Metoda zol – żel pozwala wytwarzać włókna za pomocą ciągnięcia bezpośrednio z roztworu. Materiały otrzymane tą metodą cechuje duża jedno-

rodność i czystość, a proces spiekania można zrealizować w znacznie niższych temperaturach niż wytwarzanie proszków metodą konwencjonalną [8, 9].

Redukcja rozmiaru krystalitów do nanometrów diametralnie wpływa na właściwości dielektryczne materiałów ceramicznych tj. dla ferroelektryków – przesunięcie temperatury Curie w stronę niższych temperatur wraz ze zmniejszeniem wielkości ziaren, ponad to łatwiejsza dystrybucja domieszek jonów otrzymanych ze źródłowego roztworu, niż w przypadku tradycyjnego procesu domieszkania proszków [9].

Tą łatwość krystalizacji już w niższych temperaturach w przypadku proszków otrzymanych za pomocą metody zol – żel w wyniku dyspersji atomów Ba i Ti w ciekłych prekursorach wykorzystuje się np. do otrzymywania tytanianu baru, który przy takich warunkach procesu może charakteryzować się znakomitymi właściwościami ferroelektrycznymi [10].

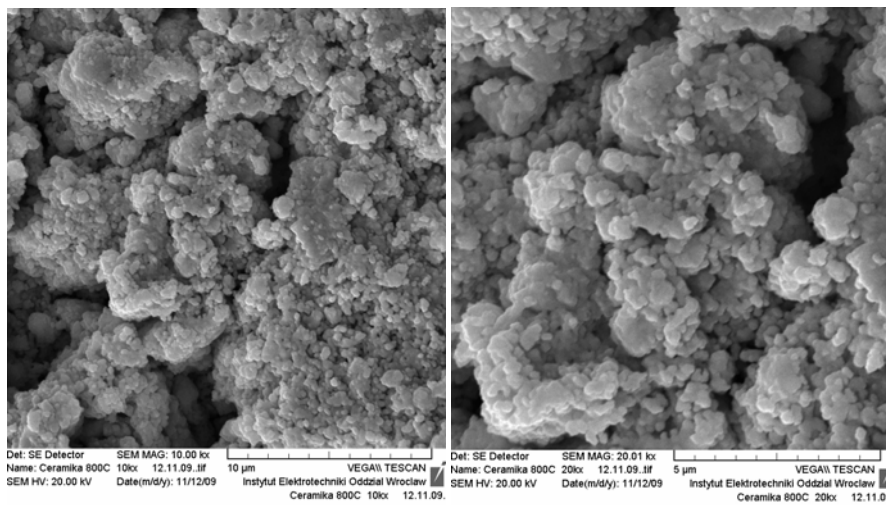
5. OTRZYMANE MATERIAŁY I ICH WŁAŚCIWOŚCI

Wykorzystując metodę zol – żel, umożliwiającą nakładanie cienkich warstw dielektrycznych, opracowano proces technologiczny otrzymywania tytanianu baru bez jak i z domieszkami cyrkonu. BaTiO₃ spiekany w temperaturze 1000°C charakteryzuje się wielkością ziaren na poziomie 100 – 150 nm, zaś tytanian baru z dodatkiem cyrkonu spiekany w temperaturach 1200°C oraz 1400°C posiada ziarna o najmniejszym wymiarze rzędu 100 nm.

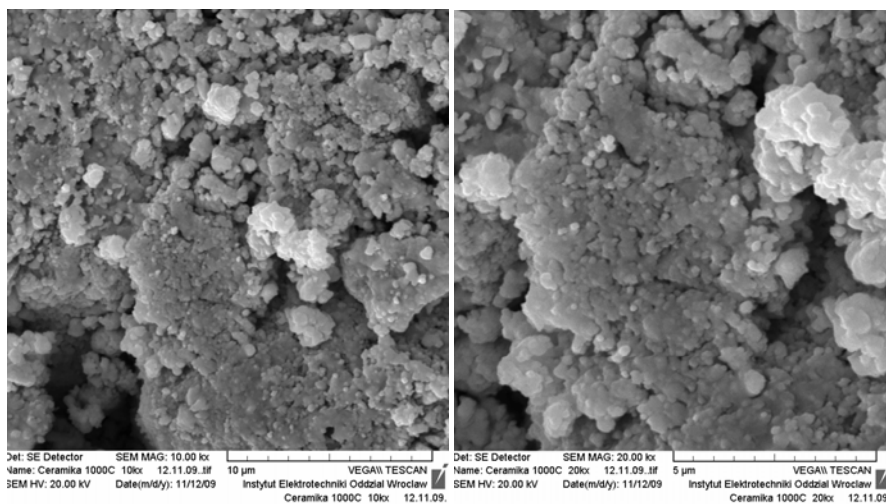
5. 1. Mikroskopowa analiza z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego

Pastyłki BaTiO₃ bez domieszek jak również z domieszką cyrkonu poddano analizie mikroskopowej. Określono wielkość ziaren próbek po spiekaniu w różnych temperaturach. Obrazy próbek w powiększeniach 10000x oraz 20000x przedstawiono na rysunkach 4 – 8.

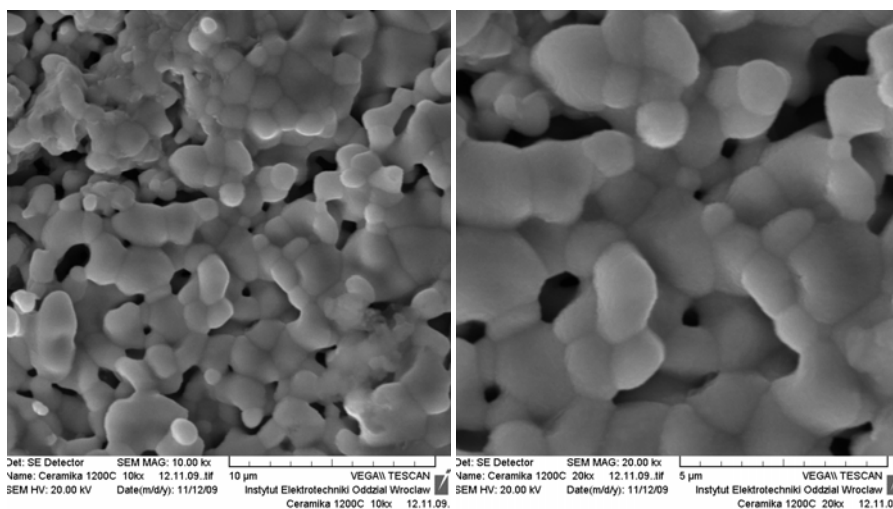
Na podstawie zdjęć mikroskopowych stwierdzono, że najmniejszą wielkością ziaren co najmniej w jednym z trzech wymiarów charakteryzowały się próbki BaTiO₃ spiekane w temperaturze 1000°C (wielkość ziaren na poziomie 100 – 50 nm) oraz próbki z domieszką cyrkonu spiekane w temperaturze 1200°C i 1400°C (wielkość najmniejszych ziaren rzędu 100 nm).



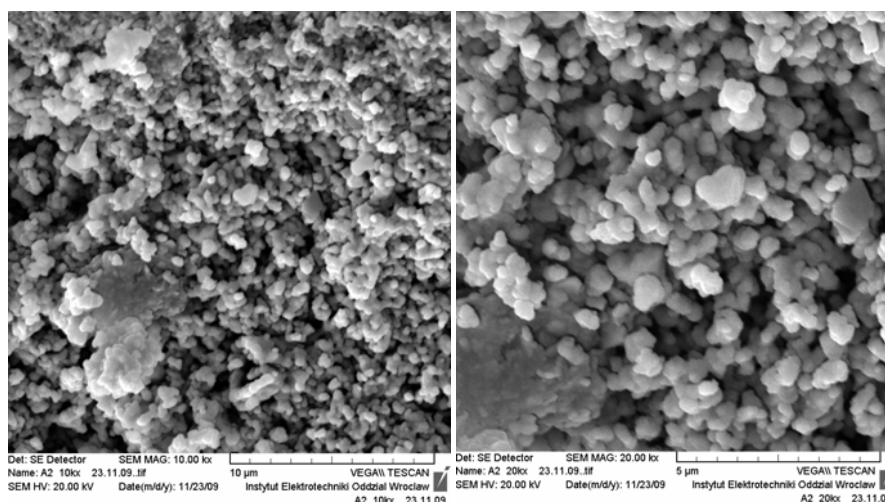
Rys. 4. Wielkość ziaren próbki BaTiO₃ spiekanej w temperaturze 800°C



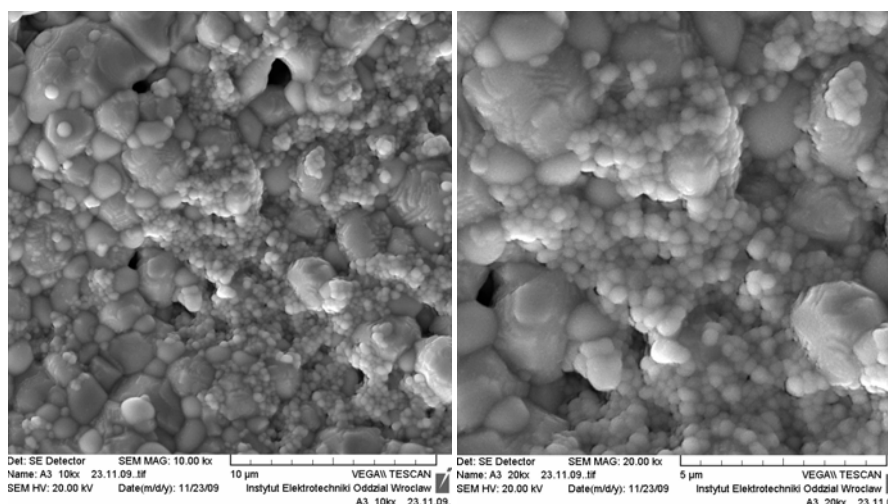
Rys. 5. Wielkość ziaren próbki BaTiO₃ spiekanej w temperaturze 1000°C



Rys. 6. Wielkość ziaren próbki BaTiO₃ spiekanej w temperaturze 1200°C



Rys. 7. Wielkość ziaren próbki z domieszką cyrkonu spiekanej w temperaturze 1200°C



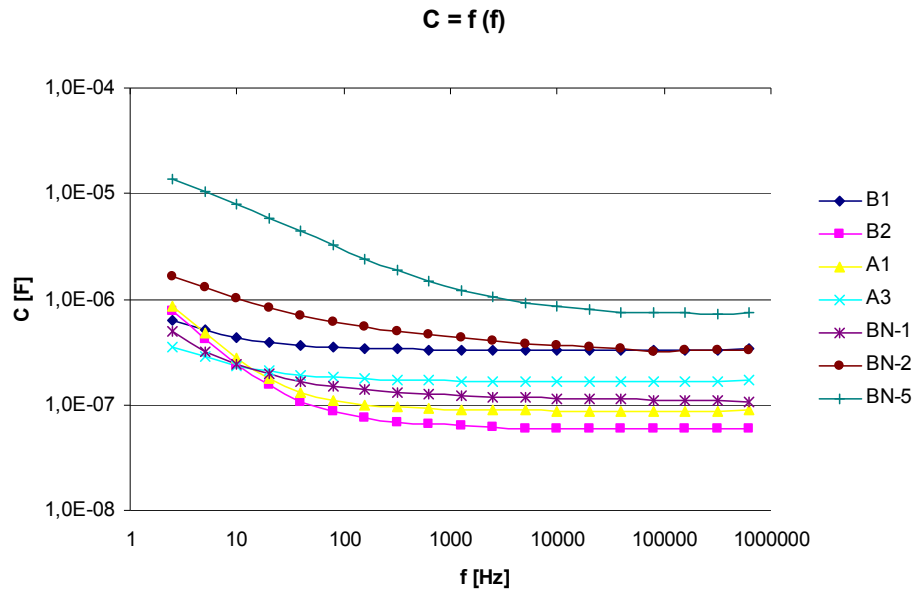
Rys. 8. Wielkość ziaren próbki z domieszką cyrkonu spiekanej w temperaturze 1400°C

5. 2. Wyniki pomiarów przenikalności elektrycznej, współczynnika strat dielektrycznych i pojemności w funkcji częstotliwości w temperaturze otoczenia oraz w funkcji temperatury

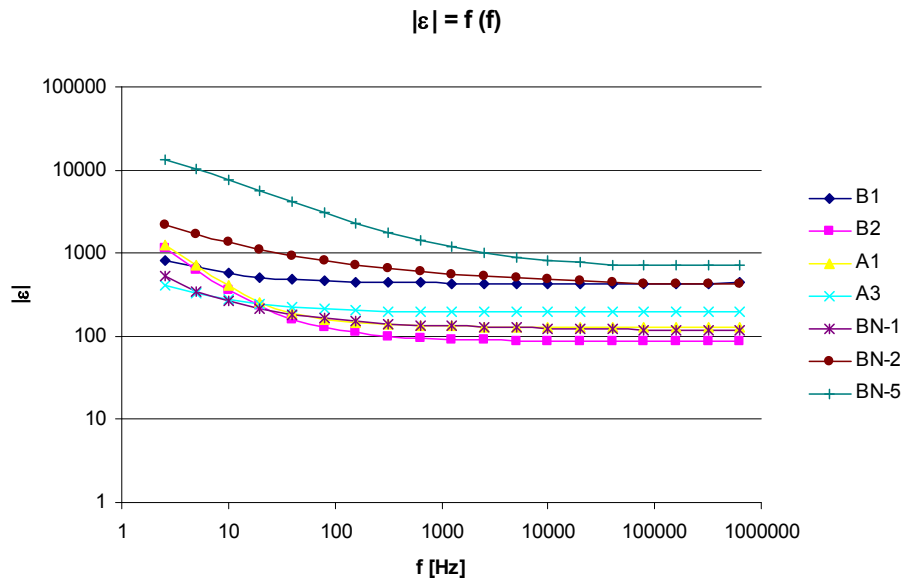
Dla wszystkich próbek przygotowanych w formie pastylek zmierzono przenikalność elektryczną, pojemność oraz współczynnik strat dielektrycznych. Pomiary wykonano w funkcji częstotliwości, a wyniki dla próbek uzyskanych

na bazie tytanianu baru bez jak i z domieszką cyrkonu przedstawiono na rysunkach 9 – 11. Pomiary wykonano za pomocą analizatora Solatron SI 1260 z przystawką dielektryczną 1296. Program wykorzystany do pomiarów uwzględnił gabaryty próbki i wymiary elektrod.

a)

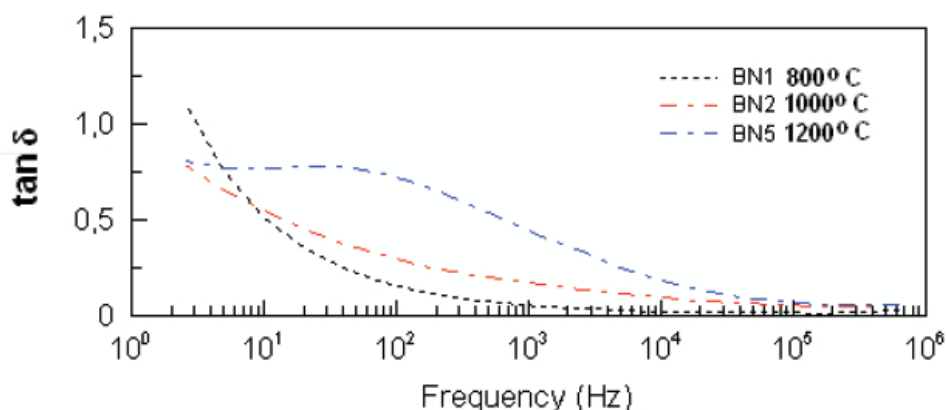


b)

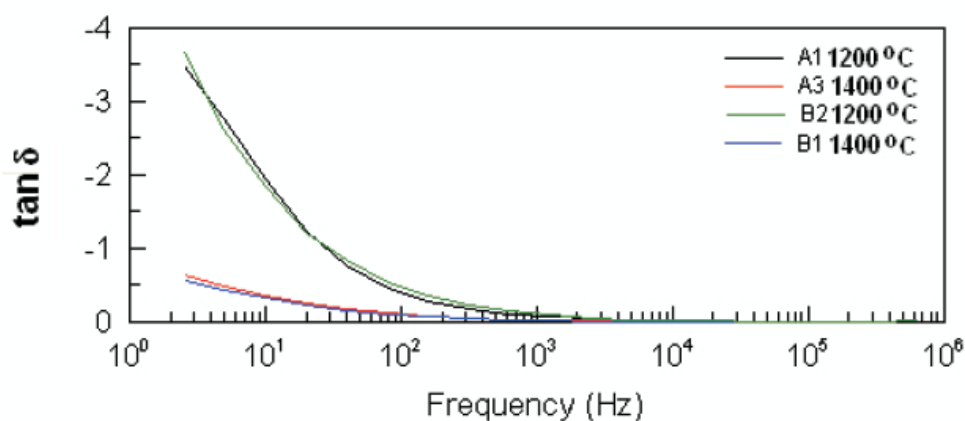


Rys. 9. Zależność pojemności (a) oraz przenikalności elektrycznej (b) od częstotliwości dla BaTiO_3 spiekane w różnych temperaturach

Pastyłki BN – próbki BaTiO_3 : BN – 1 spiekana w 800°C , BN – 2 w 1000°C , BN – 5 w 1200°C . Pastyłki A1, A3 oraz B1, B2 – próbki BaTiO_3 z dodatkiem ZrO: A1, B2 – spiekana w 1200°C ; A3, B1 – spiekana w 1400°C



Rys. 10. Zależność współczynnika strat dielektrycznych od częstotliwości dla BaTiO₃ spiekanego w różnych temperaturach



Rys. 11. Zależność współczynnika strat dielektrycznych od częstotliwości dla BaTiO₃ z dodatkiem cyrkonu spiekanego w różnych temperaturach

Na podstawie pomiarów przenikalności elektrycznej, współczynnika strat dielektrycznych oraz pojemności można stwierdzić, że najlepszymi właściwościami charakteryzowały się próbki tytanianu baru oznaczone jako BN – 5, BN – 2 (spiekane odpowiednio w temperaturach 1200°C oraz 1000°C) oraz próbka z dodatkiem cyrkonu oznaczona jak B1 (spiekana w 1400°C). Przenikalność elektryczna pastylki BN – 5 przy częstotliwości 1 kHz była na poziomie 1000 zaś przy częstotliwości sieciowej wynosiła ok. 4000 natomiast przy częstotliwości pojedynczych herców osiągała wartości ponad 11000.

6. PODSUMOWANIE

Materiały na bazie związków tytanu i baru są dielektrykami charakteryzującymi się dużą wartością przenikalności elektrycznej wynikającą z łatwości do polaryzacji spontanicznej. Są one wykorzystywane w szeroko pojętej elektrotechnice od kilkudziesięciu lat, jednak metody chemicznie czyste otrzymywania materiałów takie jak zol – żel wykorzystuje się od kilkunastu lat.

Metoda ta polega na powolnym odwadnianiu wcześniej przygotowanego zolu wodorotlenku oraz alkoholanu danego metalu, prowadząc do zmiany zolu w żel [5, 6]. Zol można nakładać na podłoże w postaci cienkich warstw używając do tego celu metody spin i dip coatingu.

Wykorzystując fundamentalne wzory na pojemność elektryczną, stwierdzić można, że zastosowanie materiału o dużej przenikalności elektrycznej, lub zmniejszenie odległości pomiędzy elektrodami, czyli grubości warstwy dielektrycznej może prowadzić do zwiększenia pojemności układu.

Wykorzystując metodę zol – żel, umożliwiającą nakładanie cienkich warstw dielektrycznych, opracowano proces technologiczny otrzymywania tytanianu baru bez jak i z domieszkami cyrkonu. $BaTiO_3$ spiekany w temperaturze $1000^\circ C$ charakteryzuje się wielkością ziaren na poziomie 100 – 150 nm, zaś tytanian baru z dodatkiem cyrkonu spiekany w temperaturach $1200^\circ C$ oraz $1400^\circ C$ posiada ziarna o najmniejszym wymiarze rzędu 100 nm.

Najwyższą wartością przenikalności elektrycznej charakteryzuje się próbka tytanianu baru spiekanego w $1200^\circ C$. Przy częstotliwości sieciowej przenikalność osiąga wartość ok. 4000 zaś przy pojedynczych hercach przekracza 11000. Dodatkowo $BaTiO_3$ spiekany w temperaturze $1200^\circ C$ charakteryzuje się wielkością ziaren na poziomie 100 – 150 nm, zaś tytanian baru z dodatkiem cyrkonu spiekany w temperaturach $1200^\circ C$ oraz $1400^\circ C$ posiada ziarna o najmniejszym wymiarze rzędu 100 nm.

Próbka tytanianu baru z dodatkiem cyrkonu charakteryzuje się dużą stabilnością przenikalności elektrycznej w całym zakresie częstotliwości pomiaru. Posiada również najmniejszy współczynnik strat dielektrycznych. Przy częstotliwości 1 kHz współczynnik strat dielektrycznych ($tg\delta$) wynosi 0,008, natomiast przenikalność osiąga wartość 270. Przy pojedynczych hercach wartość przenikalności przekracza 500.

LITERATURA

1. Hsiao – Lin, Wang: Structure and dielectric properties of Perovskite – Barium Titanate (BaTiO_3), Submitted in Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE 115, Fall 2002, San Jose State University.
2. Kribalis S., Tsakiridis P.E., Dedeloudis C., Hristoforou E.: Structural and electrical characterization of barium strontium titanate films prepared by sol – gel technique on brass (CuZn) substrate, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 8, No. 4, August 2006, pp. 1475-1478.
3. Bruno Salvatore A, Swanson Donald K.: High performance Multilayer Capacitor Dielectrics from Chemically Prepared Powders, Journal American Ceramics Society, 76[5] 1993, pp. 1233 – 1241.
4. Lisowski M.: Pomiar rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004, s. 9.
5. Harizanov O., Harizanova A., Ivanova T.: Formation and characterization of sol – gel barium titanate, Material Science and Engineering B 106, 2004, pp. 191 – 195.
6. Makino T., Arimura M., Fujiyoshi K., Yamasita Y., Kuwabara M.: Crystallinity of barium titanate nanoparticles synthesized by sol – gel method, Key Engineering Materials, Vo. 350, 2007, pp. 31 – 34.
7. <http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/>
8. Jurczyk M., Jakubowicz J.: Nanomateriały ceramiczne, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2004.
9. Veith M., Mathur S., Lecerf N., Huch V., Decker T. et. al: Sol – Gel Synthesis of Nano-Scaled BaTiO_3 and $\text{BaTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ Oxides via Single – Source Alkoxide Precursors and Semi – Alkoxide Routes, Journal of Sol – Gel Science and Technology 15, 2000, pp. 145 – 158.
10. Woo-Seok Cho: Structural evolution and characterization of BaTiO_3 nanoparticles synthesized from polymeric precursor, J. Phys. Chem. Solids Vol. 59, No. 5, 1998, pp. 659 – 666.
11. Epcos – General Technical Information – <http://muslimlead.com/wp-content/uploads/2010/01/caps.pdf>

Rękopis dostarczono, dnia 19.10.2010 r.

THE MATERIALS WITH HIGH ELECTRICAL PERMITTIVITY AVAILABLE TO THE CAPACITIVE CONSTRUCTIONS

Krzysztof KOGUT, Krzysztof KASPRZYK,
Beata ZBOROMIRSKA–WNUKIEWICZ

ABSTRACT *In this paper, the method of the obtaining the material with high electrical permittivity, which can be available to the capacitive constructions, was described. The results of the fundamental electrical and material parameters for the samples was showed. The optimal sintering temperature was determined, for the BaTiO_3 samples undiluted, without ZrO, this temperature was ca. 1000°C*



Mgr inż. Krzysztof KOGUT – w roku 2007 ukończył studia o kierunku Inżynieria Elektryczna na Wydziale Elektrycznym Politechniki Wrocławskiej. Pracę magisterską napisał na temat „Wpływu kształtu izolatorów długopniowych na napięcie przeskoku zabrudzeniowego”. Od października 2007 roku pracuje w Instytucie Elektrotechniki Oddział we Wrocławiu w Pracowni Materiałów Ceramicznych i Biotworzyw. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z wyładowaniami powierzchniowymi, izolatorami ceramicznymi oraz materiałami ceramicznymi stosowanymi w medycynie. Jest członkiem Koła nr 1 Stowarzyszenia Elektryków Polskich a od stycznia 2010 jest jego Sekretarzem. Od lipca 2009 pracuje na stanowisku asystenta.

Dr inż. Krzysztof KASPRZYK – w roku 2002 ukończył studia magisterskie na Wydziale Mechaniczno – Energetycznym Politechniki Wrocławskiej, broniąc pracę dyplomową. W październiku 2002 roku rozpoczął studia doktoranckie na Wydziale Mechaniczno – Energetycznym Politechniki Wrocławskiej w Instytucie Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów. Zajął się tematyką zagospodarowania popiołów lotnych powstających ze spalania polskich węgla w szczególności tematem „Retencji metali ciężkich w popiołach lotnych z zastosowaniem witrifikacji”. Stopień doktora nauk technicznych otrzymał w listopadzie 2007 r. Obecnie pracuje w Instytucie Elektrotechniki Oddział we Wrocławiu w Pracowni Materiałów Ceramicznych i Biotworzyw na stanowisku adiunkta. Jest członkiem Koła nr 1 Stowarzyszenia Elektryków Polskich.



Dr inż. Beata ZBOROMIRSKA–WNUKIEWICZ – w roku 1971 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, broniąc pracę magisterską. W roku 2003 otrzymała tytuł doktora nauk technicznych broniąc pracę na Politechnice Wrocławskiej dotyczącą ceramiki i materiałów bioceramicznych. Jest autorem bądź współautorem licznych patentów. Zdobyła Nagrodę Specjalną Rumuńskiego Ministerstwa ds. Nauki i Innowacji za wysoki poziom naukowy i technologiczny „Implanty medyczne otrzymywane metodą biomimetyczną, modyfikowane srebrem koloidalnym”, w kwietniu 2009, Genewa oraz Dwukrotną Nagrodę IEL za najlepszą pracę w IEL, w roku 2005. Jest specjalistą od materiałów ceramicznych stosowanych w medycynie. Sekretarzem i Członkiem Koła nr 1 Stowarzyszenia Elektryków Polskich. Jest kierownikiem Pracowni Materiałów Ceramicznych i Biotworzyw.