



MECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW PIEZOCERAMICZNYCH

Mechanical properties of piezoceramic thin films

D. Czekał, A. Zarycka A. Lisińska-Czekał, J. Czuber

Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec
czekał@us.edu.pl

STRESZCZENIE

Cienkie nanokrystaliczne warstwy tytanianu bizmutu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) wyhodowano na podłożach ze stali nierdzewnej typu AISI 3040 H18N9 przy pomocy zmodyfikowanej metody zolowo-żelowej. Krystalizację warstw w układzie rombowym ($B2cb$, $a=5.4192 \text{ \AA}$ $b=5.4218 \text{ \AA}$ $c=33.0060 \text{ \AA}$) oraz zachowanie składu stechiometrycznego potwierdzono rezultatami badań rentgenowskich oraz mikroskopii skaningowej. Przy pomocy relaksatora częstotliwości akustycznych typu RAK-3 dokonano pomiarów tarcia wewnętrznego oraz kwadratu częstotliwości rezonansowej dla stalowego podłoża oraz układu podłoże-cienka warstwa BiT. W niniejszej pracy omówiono sposób oceny modułu Younga cienkiej warstwy BiT.

1. WPROWADZENIE

Tytanian bizmutu $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT) jest materiałem ferroelektrycznym o warstwowej strukturze perowskitową (tzw. strukturze Aurivilliusa) [1]. Kryształy BiT odznaczają się silną anizotropią struktury krystalicznej a tym samym silną anizotropią właściwości fizycznych. Na przykład, charakteryzują się one polem koercji $E_C=3,5 \text{ kV/cm}$ (wzdłuż osi c) i $E_C=50 \text{ kV/cm}$ (wzdłuż osi a) oraz polaryzacją spontaniczną $P_S=4 \text{ \mu C/cm}^2$ (wzdłuż osi c) i $P_S=50 \text{ \mu C/cm}^2$ (wzdłuż osi a). Niska wartość pola koercji cienkich warstw BiT zorientowanych wzdłuż osi c sprzyja ich zastosowaniu zwłaszcza do budowy nieulotnych pamięci ferroelektrycznych (NV-RAM) ze względu na niskie wymagane wartości natężenia pola przełączającego polaryzację. Oprócz korzystnych właściwości elektrycznych BiT wyróżnia się ponadto perspektywicznymi właściwościami elektrooptycznymi [1].

Cienkie polikrystaliczne warstwy BiT otrzymywane są z zastosowaniem rozpylania magnetronowego w polu wysokiej częstotliwości, impulsowego rozpylania laserowego, osadzania z par związków metaloorganicznych (MOCVD), metody rozkładu związków metaloorganicznych oraz metody zolowo-żelowej. Metoda zolowo-żelowa jest jedną z najbardziej ekonomicznych metod otrzymywania cienkich warstw ferroelektrycznych. Proces zolowo-żelowy wykazuje szereg zalet, w porównaniu z innymi metodami osadzania, obejmujących m.in. niską temperaturę obróbki, doskonałą kontrolę składu chemicznego, wysoką jednorodność wytwarzanych warstw, łatwość hodowania warstw na dużych

i złożonych powierzchniach. Relatywnie niski koszt urządzeń oraz prostota stanowią, że metoda zolowo-żelowa jest najlepszą techniką do otrzymywania nowych materiałów funkcjonalnych dla elektroniki (np. odznaczających się o nowym składem chemicznym). Tym samym pozwala na otrzymywanie wysokiej jakości cienkich warstw ferroelektrycznych o nanokrystalicznej budowie ziaren.

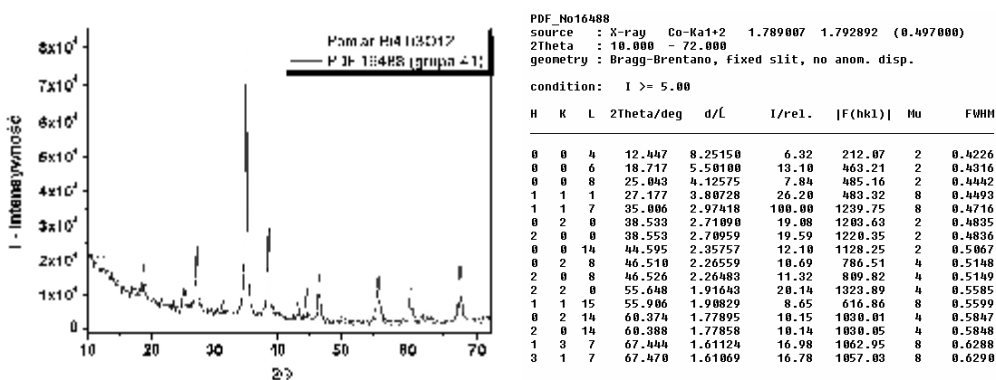
Moduł sprężystości (moduł Younga E) nanokompozytowych cienkich warstw jest jedną z najważniejszych właściwości mechanicznych i odgrywa wręcz pierwszorzędną rolę w badaniach podstawowych i stosowanych. Przedstawia sztywność materiału, która związana jest ze strukturą atomową. Zmiany modułu Younga odzwierciedlają zmiany krystaliczności, orientacji i jakości cienkich warstw a także dostarczają informacji o rozprzestrzenianiu się pęknięć i porów.

Zestawione w tablicach wartości modułu Younga dla materiałów masowych (objętościowych) często bardzo znacznie różnią się od wartości występujących w cienkich warstwach materiałów o tym samym składzie chemicznym. Dla szeregu materiałów nieznane są nawet ich parametry masowe. Dlatego też opracowano szereg metod przeznaczonych do badania właściwości sprężystych cienkich warstw n.p.: zastosowanie ultramikrotwardościomierza z wgłębnikiem wnikającym w warstwę na głębokość kilku nanometrów (ang. *nanoindentation*) [3], metody laserowo-akustyczne oparte na pomiarze dyspersji akustycznych fal powierzchniowych (SAW) [3], oraz metody wibracyjne [2, 4, 5].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie warstw $\text{Bi}_4\text{T}_3\text{O}_{12}$ metodą zolowo-żelową oraz pomiar tarcia wewnętrznego, z zastosowaniem relaksatora częstotliwości akustycznych [4], do oceny właściwości mechanicznych warstwy naniesionej na podłoże ze stali nierdzewnej.

2. EKSPERYMENT I WYNIKI BADAŃ

Cienkie warstwy elektroceramiczne typu BiT otrzymane zostały przy pomocy metody zolowo - żelowej. Wyjściowymi materiałami służącymi do przygotowania chemicznego



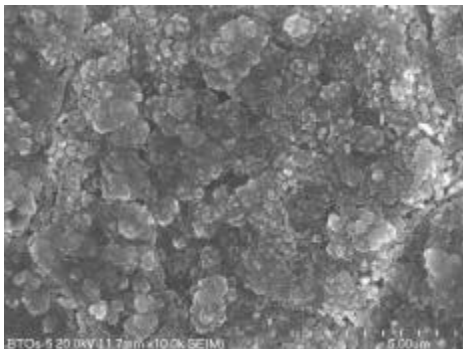
Rys.1. Widmo rentgenowskie cienkiej warstwy BiT

Rys.2. Parametry widma dyfrakcyjnego

roztworu BiT były azotan bizmutu (III) pięciowodny $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oraz butanolan tytanu (IV) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Jako rozpuszczalnik użyty został lodowy kwas octowy CH_3COOH . Warstwy naniesiono na podłoża ze stali nierdzewnej typu AISI 3040 H18N9 metodą powlekania przez wirowanie. Proces technologiczny wzrostu warstwy obejmował 10 cykli powlekanie – suszenie – piroliza oraz obróbkę w wysokiej temperaturze ($T=650^\circ\text{C}$),

stymulującą proces krystalizacji.

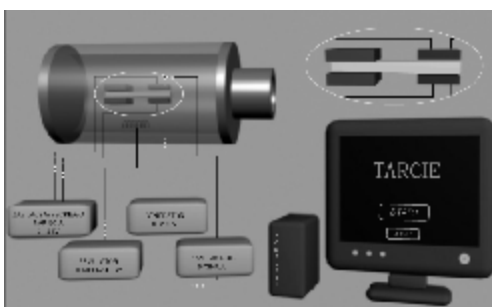
Przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej (dyfraktometr Philips PW 3710, geometria Θ - 2Θ , promieniowanie $\text{CoK}\alpha$) przeprowadzonej w temperaturze pokojowej określono strukturę (symetria rombowa, grupa przestrzenna $B2cb$, numer grupy przestrzennej 41, pozycja 3) i obliczono parametry komórki elementarnej wyhodowanej warstwy ($a=5.4192 \text{ \AA}$ $b=5.4218 \text{ \AA}$ $c=33.0060 \text{ \AA}$) (Rys.1 i 2).



Rys.3. Mikrostruktura warstwy $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Badania mikrostruktury (Rys.3) oraz składu chemicznego osadzonej warstwy przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego typu HITACHI S-4700-type wyposażonego w przystawkę do analizy składu chemicznego (EDS) typu VANTAGE. Rezultaty analizy punktowej pokazują, że skład chemiczny otrzymanej warstwy wynosi (procent wagowy): Ti – 11,70 %, Bi – 72,20 %, O – 16,10 %. Dla porównania – teoretycznie obliczony skład chemiczny stechiometrycznego $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ wynosi: Ti – 12,26 %, Bi – 71,35 %, O – 16,39 %.

Pomiary temperaturowej zależności tarcia wewnętrznego dla stalowego podłoża oraz układu kompozytowego podłoża – cienka warstwa BiT wykonano przy pomocy relaksatora częstotliwości akustycznych [4, 5], którego schemat przedstawiono na Rys.4. Badana próbka umieszczona w uchwycie znajduje się między dwoma elektrodami:



Rys.4. Schemat stanowiska do badania tarcia wewnętrznego[4,5]

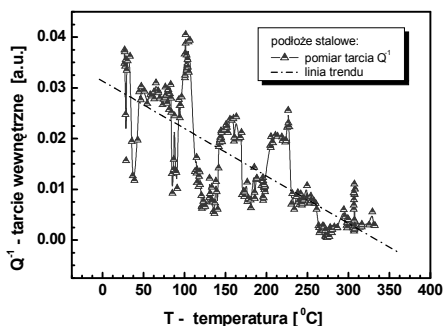
wzbudzającą i rejestrującą. Do elektrod doprowadzone jest napięcie stałe o wartości 750 V. Próbka wprawiana jest w drgania mechaniczne napięciem zmiennym przyłożonym do elektrody wzbudzającej. Zmiany drgań próbki rejestrowane są przez elektrodę rejestrującą. Pomiar rozpoczyna się z chwilą uzyskania rezonansu częstotliwości drgań własnych próbki i częstotliwości napięcia wzbudzającego.

Wartość tarcia wewnętrznego obliczana jest z logarytmicznego dekrementu tłumienia drgań gasnących próbki. Pomiar przeprowadzany jest w warunkach zmiany temperatury - szybkość grzania 3K/min. Parametry podłoża ze stali nierdzewnej: masa próbki $m=1,9708 \text{ g}$, długość części drgającej $l_r=21,55 \text{ mm}$, grubość próbki $h=0,85 \text{ mm}$; szerokość próbki $b=10,40 \text{ mm}$. Parametry kompozytowego układu: masa próbki $m=1,9588 \text{ g}$, długość części drgającej $l_r=19,60 \text{ mm}$, grubość próbki $h=0,90 \text{ mm}$, szerokość próbki $b=10,30 \text{ mm}$.

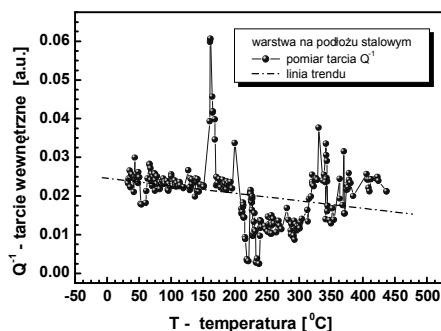
Rezultaty badań tarcia wewnętrznego i dynamicznego modułu Younga przedstawiono na Rys. 5-7). Wartość modułu Younga E obliczona została z ogólnie znanej zależności [4]:

$$E = 94,68 \cdot \left(\frac{l_r}{h}\right)^3 \cdot \frac{m_d}{b} \cdot f_r^2 [Pa] \quad (1)$$

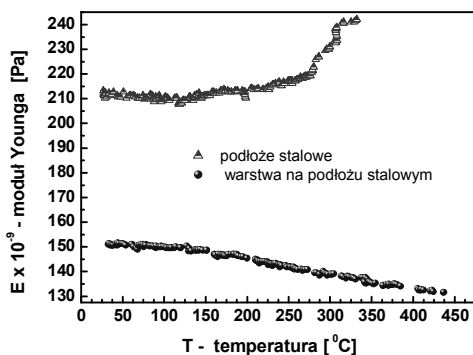
gdzie l_r - długość, h - grubość, b - szerokość próbki, m_d - masa drgającej części próbki, f_r - częstotliwość rezonansowa drgań próbki.



Rys. 5. Zależność tarcia wewnętrznego od temperatury dla podłoża stalowego



Rys. 6. Zależność tarcia wewnętrznego od temperatury dla układu warstwa - podłoża stalowego



Rys. 7. Porównanie dynamicznych modułów Younga podłoża stalowego i układu: cienka warstwa-podłoża

Moduł Younga podłoża stalowego wzrasta ze wzrostem temperatury podczas gdy dla układu cienka warstwa – podłoża – E maleje monotonicznie ze wzrostem temperatury.

3. WNIOSKI

Cienkie warstwy piezoceramiczne $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ zostały osadzone na stali przy pomocy metody zolowo-żelowej. Zarejestrowane przebiegi tarcia wewnętrznego w zależności od temperatury zarówno dla podłoża stalowego jak i układu cienka warstwa – podłoża wykazują obecność szeregu maksimów. Obecność powłoki elektroceramicznej osadzonej na stali zmniejsza prędkość zmian Q^{-1} zachodzących ze wzrostem temperatury oraz powoduje uwydatnienie maksimum w $T=175$ °C.

LITERATURA

1. B. AURIVILLIUS, Mixed bismuth oxides with layer lattices. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Arkh.Khemi, **1**, **58**, 499-512 (1949).
2. S. LI Z, Q.F. FANG, S. VEPREK, S.Z. LI, Evaluation of the internal friction and elastic modulus of the superhard films, Mat. Sc. Eng. **A370**, 186-190 (2004)
3. F. VAZ, S. CARVALHO, L. REBOUTA, M.Z., SILVA, A. PAUL, D. SCHNEIDER, Young's modulus of (Ti,Si)N films by surface acoustic waves and indentation techniques, Thin Solid Films, **408**, 160-168 (2002)
4. R. ZACHARIASZ, J. ILCZUK, Zastosowanie metody tarcia wewnętrznego w badaniach pieoceramiki. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, **87**, 145-152 (1999).
5. R. ZACHARIASZ, J. ILCZUK, A. CHROBAK, Wykorzystanie relaksatora częstotliwości akustycznych do badania pieoceramiki, Ceramika, **66/2**, 630-636 (2001).