

REAKCIJE MED DEBELOPLASTNO PLASTJO PLZT IN KORUNDNO PODLAGO

REACTIONS BETWEEN PLZT THICK FILM AND ALUMINA SUBSTRATE

JANEZ HOLC, M. HROVAT, M. KOSEC

Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Pri nekaterih vrstah uporab (senzorji, aktuatorji) tiskajo in 'gejo piezoelektri-ne plasti na korundnih podlagah. Med 'ganjem lahko pote-ejo reakcije med natisnjeno plastjo in podlago, ki bistveno spremenijo piezoelektri-ne lastnosti plasti. Preiskovali smo reakcije med piezoelektri-nim materialom na osnovi trdne raztopine $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PLZT) in metalizirano podlago na osnovi Al_2O_3 . Analiza pripravljenih vzorcev je pokazala, da se med 'ganjem na mejah med zrnji korunda tvori faza s sestavo $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, ki je dopirana z oksidi, ki so v korundu kot ne-istote (CaO , MgO , SiO_2). Spojina ima strukturo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Podobne spojine iz -istih oksidov brez teh ne-istot nam ni uspelo pripraviti, zato sklepamo, da je prišlo do reakcije med PLZT in korundom zaradi ne-istot, ki tvorijo spojine s strukturo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Klju-ne besede: PLZT, korund, debeloplastna tehnologija, interakcije

Piezoelectric ceramic materials are mainly based on $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) or $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PLZT) solid solutions. These materials are easily polarised and, depending on composition, possess a wide range of suitable characteristics. For some applications PZT or PLZT thick films are screen printed and fired on metalised Al_2O_3 substrates. Analysis of PLZT/Pt/ Al_2O_3 structures after firing process showed secondary intergranular phase in the interface Pt/ Al_2O_3 region with a composition of $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, doped with oxides originated from alumina impurities (CaO , MgO , and SiO_2). The compound could not be synthesised from pure oxide powders (i.e. without these impurities). The results indicate that the impurities in alumina promote the formation of a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ type enabling thereby the reactivity with PLZT film.

Key words: PLZT, alumina, thick film, interactions

1 UVOD

Feroelektri-na keramika se uporablja v elektronski industriji za izdelavo senzorjev in aktuatorjev, elektromehanskih pretvornikov, elektroopti-nih elementov, spominskih celic, med najnovejšo mo'no uporabo pa spada tiskanje s feroelektriki. Ti so v ve-ini primerov trdne raztopine na osnovi $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) ali $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (PLZT). Lastnosti trdnih raztopin so odvisne od kemijske sestave, na-ina in pogojev priprave, mikrostrukture materiala itd. Najve-ji del raziskav feroelektri-nih materialov je danes usmerjenih v pripravo in {tudij lastnosti tankih feroelektri-nih plasti, ki naj bi jih uporabili za izdelavo pomnilni{kih celic v ra-unalniku. Feroelektri-ne plasti so v teh sistemih debele nekaj 10 nm najve- 100 nm in so nanosene na silicij z razli-nimi metodami¹. Za nanos se uporabljajo metode napr{evanja, naparevanja ali nanosa raztopin. Debelejše plasti, to so tiste od nekaj mikrometrov navzgor, se s temi metodami ne da izdelati. Zato se je za-ela uporabljati debeloplastna tehnologija nanosa materialov s sitotiskom. To je dokaj enostavna, hitra in poceni metoda nanosa plasti na kerami-ne podlage. V primerjavi s tankoplastnimi metodami nanosa je z debeloplastno tehnologijo la'je kontrolirati sestavo in homogenost nanosenih plasti. Po drugi strani pa plasti po nanosu 'gemo pri vi{jih temperaturah kot tanke plasti, kar pove-uje mo'nosti reakcij z podlago oziroma elektrodo, na katero je nanosen material. Pomemben dejavnik pri

izbiri materialov za podlago in elektrodo so zato njihova medsebojna kemijska reaktivnost, podobnost temperaturnih razteznostnih koeficientov in oprijemljivost med posameznimi plastmi.

V debeloplastni tehnologiji izdelave elektronskih sestavnih delov lahko dose'emo dobro oprijemljivost s podlago tako, da dodamo osnovnemu materialu, tj. plasti steklasto fazo, ki z njo reagira in jo med 'ganjem pove'e z natisnjeno plastjo². Reaktivni steklasti dodatki, ki so v ve-ini primerov svin-eva stekla, pa niso povsod uporabni. Uporaba takih past za izdelavo elektrod na foto-prevodnikih, trdnih elektrolitih, senzorjih ali feroelektrikih lahko delno ali popolnoma spremeni njihove lastnosti^{3,4}. Na reaktivnost uporabljenih materialov lahko vlivamo tudi z dodatki, ki so v korundni podlagi. Pri tiskanju in 'ganju feroelektrikov na osnovi Pb-perovskitov ti dodatki reagirajo predvsem s svin-evim oksidom in tvorijo kompleksne silikate ali aluminat^{5,6}.

Debeloplastna tehnologija se za pripravo feroelektri-nih plasti zaenkrat ne uporablja prepogosto. Znani pa so primeri uporabe za izdelavo senzorjev in aktuatorjev^{7,8}. Postaja pa pomembna zato, ker je po tej tehnologiji mo'no preprosto nanesti feroelektri-ne plasti tudi na ve-je površine, kar je pomembno na primer pri izdelavi valjev za tiskanje s feroelektriki.

Opazili smo, da imajo tiskane in 'gane plasti PLZT zelo slabo oprijemljivost s platino metalizirano korundno podlago, in sicer prihaja do razdvajanja plasti na meji med platino in korundno podlago. Namen našega dela je

bil ugotoviti vzroke za slabo oprijemljivost tiskanih plasti PLZT na metalizirani korundni podlagi ter poiskati ustrezno rešitev na osnovi kemijske kompatibilnosti korunda, platinske elektrode ter PLZT.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

PLZT ($\text{Pb}_{0,88}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$) s 6 mol.% prebitnega PbO smo pripravili po klasi-nem postopku iz oksidnih prahov. Iz dobljenega prahu smo pripravili debeloplastno pasto, tako da smo prah zmešali z α -terpineolom, etil celulozo in butil karbitolom v takem razmerju, da je bila kon-na viskoznost paste od 20 do 40 Pas. Korundne podlage so bile izdelane iz glinice Alcoa A-16 s sintranjem pri 1600°C.

Kot elektrodo smo uporabili platinsko pasto De-metron brez dodatkov steklaste faze. Na korundno pod-lago smo jo nanесли s sitotiskom, jo posušili in 'gali pri temperaturah do 1500°C. Na platinsko elektrodo smo natisnili plast PLZT, jo posušili in 'gali pri temperaturah do 1200°C, do 16 ur, v atmosferi bogati s svin-evim oksidom. Kot referen-ni vzorec za primerjavo reaktivnosti Al_2O_3 in PbO smo pripravili plast PbO na safirni podlagi in jo 'gali pri isti temperaturi kot PLZT plast na korund-nem podlagi.

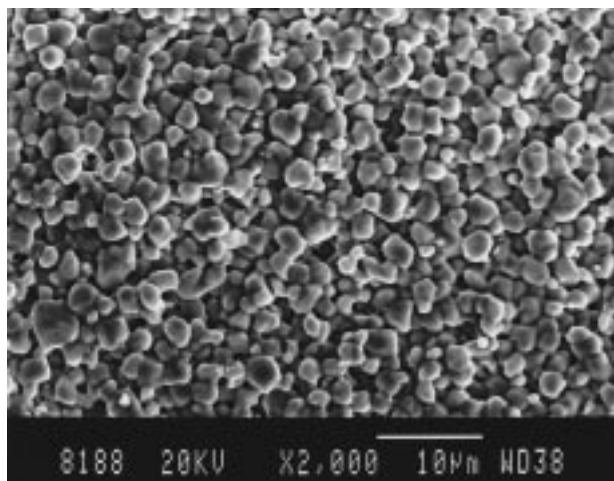
Pri 'ganih plasteh PLZT plasteh smo ugotovili opri-jemljivost s poskusom z lepilnim trakom⁹. Rentgenski pračkovni difraktogrami so bili posneti z difraktometrom Philips PW 1710, uporabljali smo sevanje $\text{Cu}_{K\alpha}$, spekter je bil posnet v obmo-ju od 15 do 70° s korakom 0,02°.

Mikrostrukturo in sestavo vzorcev smo ugotavljali z vrsti-nim elektronskim mikroskopom JEOL JXA-840 (SEM), opremljenim z energijskim disperzijskim anali-zatorjem Tracor-Northern (EDS). Opazovali in analizirali smo površino korundne podlage in odluč-ene plasti pla-tine ter prereze, ki so bili pripravljeni po klasi-nem metalografskem postopku. Za boljšo elektri-no prevodnost so bili pred analizo vsi vzorci prevle-eni s tanko plastjo ogljika.

Dielektri-ne lastnosti plasti PLZT so bile izmerjene tako, da smo kot zgornjo elektrodo naprčili okroglo plast zlata s premerom 3 mm.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na **sliki 1** je prikazana površina plasti PLZT po 'ganju. Le-ta je bila sintrana do zaprte poroznosti, pore so bile na mejah med zrn PLZT, velikost zrn pa je bila pribli'no 2 μm . Sintrana plast PLZT je imela naslednje dielektri-ne lastnosti: remanentno polarizacijo 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, koercitivnost 5 kV/cm in relativno dielektri-nost 4000. Lastnosti sintranih plasti so bile primerljive z materialom PLZT, pripravljenim v obliki tablet. Opri-jemljivost plasti Pt/PLZT na korundni podlagi po 'ganju pa je bila izredno slaba, saj se je pri poskusu z lepilnim trakom zelo lahko odtrgala s korundne podlage, kar pa za ve-ino aplikacij ni sprejemljivo.

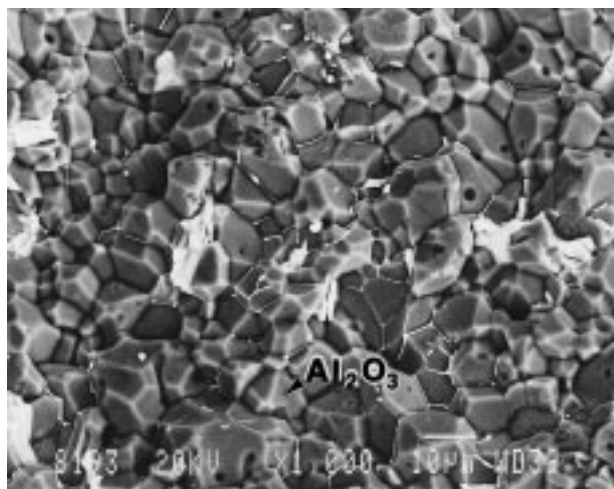


Slika 1: Posnetek SEM površine sintrane plasti PLZT

Figure 1: Scanning electron microscope (SEM) image of sintered PLZT surface

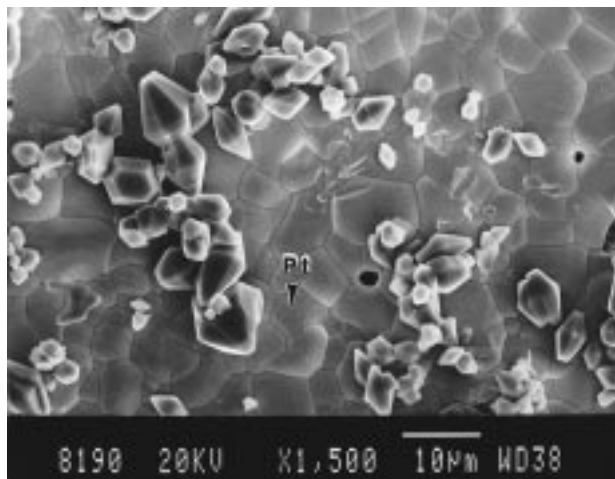
Poskus oprijemljivosti platinske paste s korundno podlago po 'ganju je pokazal, da je ta dobra, zato sklepamo, da se adhezija plasti platine na korundu poslabša med drugim 'ganjem z naneseo plastjo PLZT.

Na **sliki 2** je prikazana površina korundne podlage po sintranju plasti PLZT in odlučenju plasti platine in PLZT. Kot je razvidno s **slike 2**, je poleg zrn Al_2O_3 na mejah med zrn vidna še svetla faza. Le-ta obdaja zrna Al_2O_3 ali pa se nahaja v porah med njimi. Teko-a faza, ki se pojavi med sintranjem plasti, zelo dobro omaka zrna Al_2O_3 . Reakcija, pri kateri nastaja teko-a faza, poteka relativno hitro, saj smo jo po sintranju zasledili do globine skoraj 1 mm. Analiza EDS te faze na površini korundne podlage je poleg aluminija in svınca pokazala še manjše koli-ine kalcija, v nekaterih vklju-kih pa smo našli tudi manjše koli-ine lantana in titana.



Slika 2: Posnetek SEM površine korundne podlage pod odluč-eno platinsko elektrodo

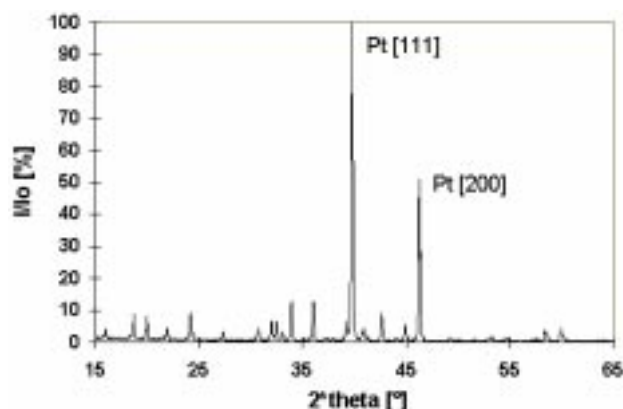
Figure 2: SEM image of alumina substrate under peeled off platinum electrode



Slika 3: Posnetek SEM površine odlučene platinske elektrode
Figure 3: SEM image of the peeled off platinum electrode

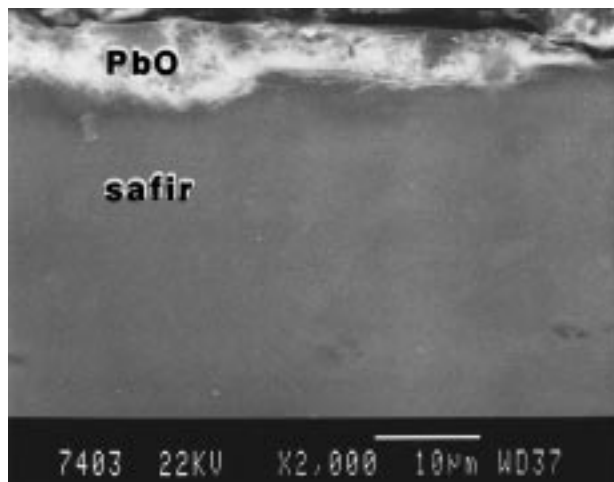
Površina odlučene platinaste elektrode na stiku s plastjo Al_2O_3 je prikazana na **sliki 3**. Poleg zelo goste sintrane plasti Pt z nekaj porami so na površini opazni heksagonalni kristal-ki sekundarne faze. Analiza EDS teh kristalov je pokazala prisotnost istih elementov, kot so v sekundarni fazi v korundni podlagi. Rentgenski difraktogram te površine je prikazan na **sliki 4**. Dva najmonejša uklona pripadata platini, drugi ukloni se ujemajo z ukloni heksagonalne faze $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ s strukturo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-20-558).

Reaktivnost PbO smo pri istih pogojih 'ganja preiskusili tudi na safirni podlagi. Tako smo hoteli preveriti, ali Al_2O_3 reagira s PbO tudi, ko ni sekundarnih faz, ki so navadno v korundu. Na **sliki 5** je prikazan presek stika med safirjem in PbO po 'ganju. Na meji med obema nismo opazili nobene sekundarne faze, kar smo potrdili tudi z analizo EDS meje med obema materialoma.



Slika 4: Difraktogram površine odlučene platinske elektrode - površina je bila v stiku s podlago. Označena sta uklona platine, drugi ukloni pripadajo fazi z osnovno sestavo $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$

Figure 4: X-ray spectra of peeled off platinum electrode - surface was in contact with alumina substrate. Pt peaks are marked, all other peaks belongs to the $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ phase



Slika 5: Mikrostruktura preseka stika med safirjem in PbO plastjo po 'ganju

Figure 5: Microstructure of cross section of sapphire/ PbO interface

Slabo oprijemljivost elektrodne plasti na korundni podlagi po naknadnem 'ganju plasti PLZT pripisujemo reakcijam med Al_2O_3 in sekundarnimi fazami, ki so v korundu kot dodatki za sintranje ali kot ne-istote, ter svin-evim oksidom. Med sintranjem plasti PLZT v atmosferi, bogati s PbO , pride verjetno do difuzije svin-evega oksida skozi elektrodno plast, bodisi po meji med zrnji ali po celotnem volumnu. Vendar pa agresivna talina PbO reagira z Al_2O_3 le, če je prisotna sekundarna faza, ki vsebuje CaO , MgO , SiO_2 , Na_2O itd. V tem primeru se tvori faza s strukturo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ki ima verjetno del atomov na A mestih zamenjanih s kalcijem, magnezijem, natrijem. Kot so pokazale preiskave v sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ ^{5,6} je v tem sistemu do 950°C prisotna samo spojina $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, nad to temperaturo pa v tem sistemu ni nobene spojine več. Zato sklepamo, da se $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ tvori le v prisotnosti drugih oksidov, ki omogo-ijo nastanek te faze. Na meji med platino in korundom nastane plast te faze, ki kristalizira v obliki nekaj mikrometrov velikih monokristalov $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$. Nastala faza na meji med platino in korundom zaradi pove-anja volumna izpodriva elektrodo, tako da po 'ganju prakti-no ni več stika med njo in podlago.

5 SKLEPI

Raziskali smo vzroke za slabo adhezijo plasti PLZT na korundni podlagi s platinsko elektrodo. Ugotovili smo, da se na meji med platino in korundom pri temperaturi 'ganja plasti PLZT tvori faza z osnovno sestavo $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ s strukturo $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ta faza se tvori le v prisotnosti ne-istot oziroma dodatkov za sintranje, ki so v korundni podlagi in to kljub temu, da je med korundom in PLZT platinska elektroda. Predvidevamo, da poteka difuzija PbO vzdol' mej ali po zrnih platine.

Zaradi slabe adhezije med sekundarno fazo ter korundom in zaradi pove-anja volumna nastale faze je adhezija med platinsko elektrodo in korundom zelo slaba.

S poskusi na safirnih podlagah smo ugotovili, da ~isti Al_2O_3 pri pogojih sintranja plasti PLZT plasti ne reagira s PbO . Torej lahko pri-akujemo, da bo adhezija med Pt in Al_2O_3 bolj~a pri ~istej~em korundu kot podlagi za izdelavo debelih plasti PLZT.

6 LITERATURA

- ¹ R. A. Roy, K. F. Etzold, J. J. Cuome, Ferroelectric Film Synthesis, Past and Present: A Select Review, E. R. Myers, A. I. Kingon (Eds.), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 200, Ferroelectric Thin Films, (1990) 141-152
- ² M. Prudenziati, B. Morten, M. F. Cilloni, G. Ruffi, L. Brigatti, Interactions between alumina and high lead glasses for hybrid components, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 146-155
- ³ Thick Film Sensors, M Prudenziati (Ed.), Elsevir, Amsterdam, 1994

- ⁴ J. Holc, M. Hrovat: Interaction between thick film Pt electrodes and yttria stabilized ZrO_2 ceramic, *J. Mat. Sci. Lett.*, 8 (1989) 636-637
- ⁵ M. Hrovat, S. Bernik, J. Holc, T. Pade'nik, M. Kosec, Subsolidus phase equilibria in the $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system, bo objavljeno
- ⁶ M. Bersani, B. Morten, M. Prudenziati, A. Gualtieri, Interactions between lead oxide and ceramic substrates for thick film technology, *J. Mat. Res.*, 12 (1997) 2, 501-508
- ⁷ A. Lozinski, F. Wang, A. Uusimäki, S. Leppävuori, PLZT thick films for pyroelectric sensors, *Meas. Sci. Technol.*, 8 (1997) 33-37
- ⁸ P. Drougui, P. Gonnard, L. Lebrun, M. Troccaz, D. Barbier, Lead zirconate titanate thick films: Electrical properties and characterization by a LDV technique, *Proc. of the Tenth IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, ISAF 96, B. M. Kulwicki, A. Amin, A. Safari (Eds.), East Brunswick, 1996, IEEE Cat. Nr. 96CH35948, 153-156
- ⁹ Standard MIL-C-675-C