

Materialcharakterisierung und Anwendung von bleifreien Keramiken auf Bismut-Basis

Leonardo BATISTA, Maximilian RANK, Ute RABE, Sigrun HIRSEKORN

Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP,
Campus E3.1, 66123 Saarbrücken

Kurzfassung. Auf Grund ihrer einzigartigen Fähigkeit elektrische und mechanische Verschiebungen zu koppeln, sind piezoelektrische Materialien in der Sensor- und Aktuator-Technologie sowie der Herstellung von Ultraschallwandlern unverzichtbar. Die meisten dieser piezoelektrischen Materialien enthalten jedoch giftige Elemente (z.B. Blei (Pb)) und stellen damit bei der Verarbeitung und Entsorgung eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Mit den neuen europäischen Regelungen zur Beschränkung der Verwendung toxischer Elemente ergibt sich die Notwendigkeit, neue Materialien mit gleichen oder gleichwertigen funktionellen Eigenschaften zu entwickeln. Wichtig sind z.B. hohe piezoelektrische Konstanten sowie hohe elektromechanische Kopplungsfaktoren. Diese Eigenschaften sind in der Regel von der Mikrostruktur und der Anordnung der ferroelektrischen Domänen in dem Material abhängig. Im Rahmen eines europäisch-mexikanischen Projekts (BisNano) wurden bleifreie Keramiken auf Bismut-Basis wie $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) und $0,94\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) sowie Mn- und Sr-dotiertes BNT-BT untersucht. Die ferroelektrischen Domänenstrukturen in den Werkstoffen wurden mit verschiedenen Verfahren der Rasterkraftmikroskopie (AFM), insbesondere mit dynamischen Betriebsmoden im Ultraschallfrequenzbereich, abgebildet. Makroskopische Eigenschaften der Keramiken wurden ebenfalls untersucht. Die piezoelektrische Aktivität wurde durch Impedanz- und 3D-Laservibrometer-Messungen charakterisiert. Zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften wie E- und G-Modul wurden die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten sowie die Dichte der Materialien gemessen. Aus diesen Daten und den geometrischen Parametern der Proben wurden ihre ersten Dicken- und Radial-Resonanzfrequenzen berechnet und mit gemessenen Spektren verglichen.

1. Einführung und Zielsetzung

Piezoelektrische Werkstoffe sind heutzutage in vielen elektronischen Anwendungen vorzufinden [1]. Ihre Fähigkeit elektrische und mechanische Verschiebungen ineinander umzuwandeln, macht sie in der Sensor- und Aktuator-Technologie unabdingbar. Zur Zeit sind $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ und andere Blei-Verbindungen die am besten geeignete und meist genutzte Gruppe der ferro- und piezoelektrischen Materialien [2-4]. Mit mehr als 60 Gewichtsprozent Blei stellen sie jedoch bei der Verarbeitung und Entsorgung ein erhebliches Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt dar. Dieses Problem hat das Interesse der Industrie an der Entwicklung leistungsfähiger bleifreier Piezokeramiken geweckt. Das Ziel dieser Arbeit war, aus einem Kontingent verschiedener bleifreier Piezokeramiken die leistungsfähigste zu ermitteln und hinsichtlich einer speziellen

Ultraschallanwendung im Bereich der zerstörungsfreien Prüfung zu testen. Für diesen Fall liegt der Frequenzbereich bei wenigen MHz.

2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1 Untersuchte Proben

Im Rahmen des europäisch-mexikanischen Projekts BisNano [5] wurden verschiedene bleifreie, piezoelektrische Keramiken wie Bismuth-Natriumtitanat-Bariumtitanat (BNT-BT), Mn-dotiertes BNT-BT und Sr-dotiertes BNT-BT hergestellt und mittels mikroskopischer sowie makroskopischer Verfahren untersucht. Eine kommerzielle auf BNT basierte bleifreie Keramik (PIC 700, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland) wurde als Vergleich hinzugenommen. Die exakten Zusammensetzungen der bleifreien Keramiken sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Kompositionen der untersuchten bleifreien Keramikproben.

Abkürzung	Chemische Zusammensetzung
BNT-BT	$0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$
Mn-dotiertes BNT-BT oder BNT-BT + 0,005Mn oder BNT-BT-Mn	$0,995(0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3)-0,005\text{Mn}$
Sr-dotiertes BNT-BT oder BNT-BT-ST oder BNT-BT-Sr	$(0,85(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,12\text{BaTiO}_3-0,03\text{SrTiO}_3)$

2.2 Mikro- und nanoskopische Untersuchungen

Für die Analyse der mikro- und nanoskopischen piezoelektrischen Eigenschaften der Keramiken wurden verschiedenen Betriebsmoden des Rasterkraftmikroskops wie Ultraschall-Kraftmikroskopie (AFAM) [6] und Ultraschall-Piezokraftmikroskopie (UPFM) [7,8] genutzt. Hierzu mussten die Probenoberflächen geeignet aufbereitet werden. AFAM erlaubt die Bestimmung lokaler elastischer Eigenschaften der Probenoberflächen. Mit Hilfe des Ultraschall-Piezomode können ferroelektrische Domänenstrukturen an den Oberflächen auf mikro- und nanoskopischer Skala abgebildet werden. Die ferroelektrische Domänenstruktur beeinflusst maßgeblich die unterschiedlichen makroskopischen piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften eines Werkstoffs. Durch Anlegen einer Gleichspannung beim Abrastern von Probenoberflächen können Polarisationsumschaltungen induziert und damit spezifische Domänenstrukturen erzeugt werden.

Abbildung 1 (a) zeigt das im Kontaktmodus aufgenommene Topografiebild der BNT-BT-Keramik, Abbildung 1 (b) das entsprechende vertikale UPFM-Amplitudenbild. Sehr feine Domänenstrukturen konnten meist nahe der Korngrenze beobachtet werden. Um die Ferroelektrizität der BNT-NT-Probe zu bestätigen, wurden lokale Umschaltexperimente durchgeführt (Abbildung 1 (c) und (d)). Zunächst wurde bei einer Spannung von -20 V DC eine Fläche von $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ gerastert, was einen schwarzen Kontrast in dem vertikalen UPFM-Amplituden- und UPFM-Phasenbild erzeugte. Dann wurde eine Spannung von +20 V DC angelegt und eine $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ große Fläche innerhalb desselben Bereichs gerastert. Dies führte zu einer Umkehrbewegung der Polarisationsrichtungen (siehe heller Kontrast in Abbildung 1 (c) und (d)).

Abbildung 2 (a) zeigt das Topografie-Bild der BNT-BT-Keramik mit Mn-Dotierung, Abbildung 2 (b) das entsprechende vertikale UPFM-Amplitudenbild. In den Zentren der Körner wurde eine höhere piezoelektrische Aktivität, aber keine feine Domänenstruktur festgestellt. An Korngrenzen wurden Einschlüsse einer zweiten Phase

detektiert (siehe Topografie Abbildung 2 (c)). Diese zeigen keinen Kontrast in den UPFM-Amplitudenbildern (Abbildung 2 (d)), sind also vermutlich nicht piezoelektrisch aktiv.

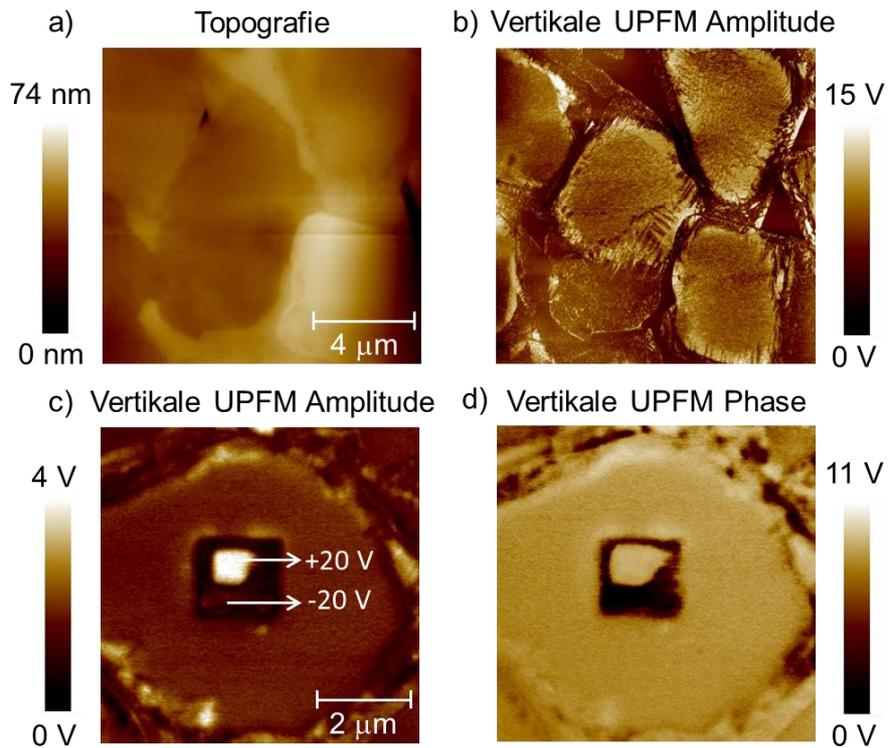


Abbildung 1. Topografie (a) und vertikales UPFM-Amplituden-Bild (b) der BNT-BT-Keramik; vertikales UPFM-Amplituden- (c) und UPFM-Phasenbild (d) eines ausgewählten Kornes nach dem „Schreiben“ ferroelektrischer Domänen durch Rasterung einer $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ großen Fläche bei -20 V DC gefolgt von der Rasterung einer $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ großen Fläche innerhalb desselben Bereichs bei $+20 \text{ V DC}$.

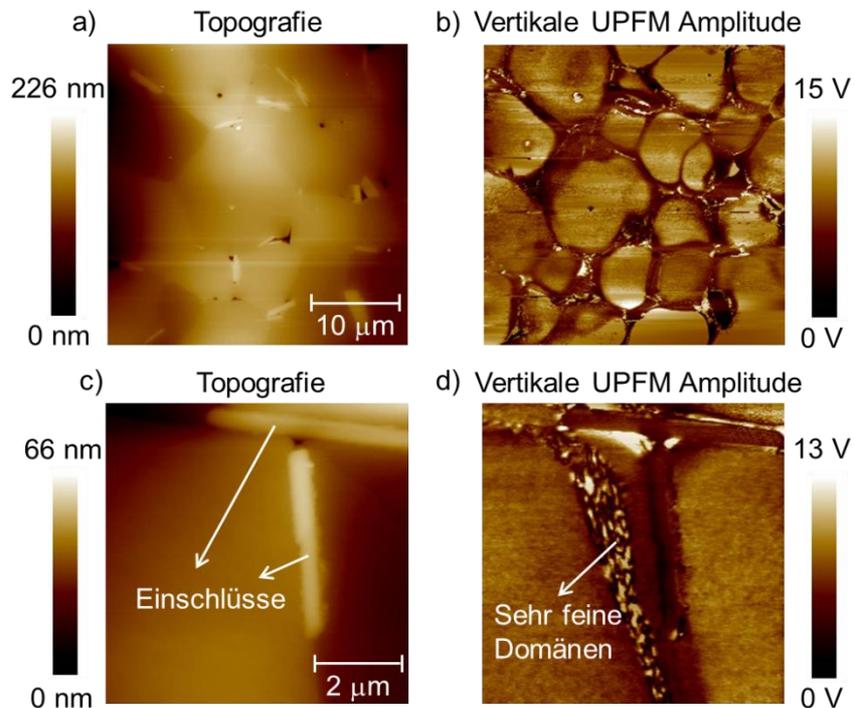


Abbildung 2. Kontaktmodus-Topografie- (a) und vertikale UPFM-Amplituden-Bilder (b) der Mn-dotierten BNT-BT-Keramik. Kontaktmodus-Topografie- (c) und vertikale UPFM-Amplituden-Bilder (d) mit höherer Auflösung zeigen Einschlüsse ohne piezoelektrische Aktivität.

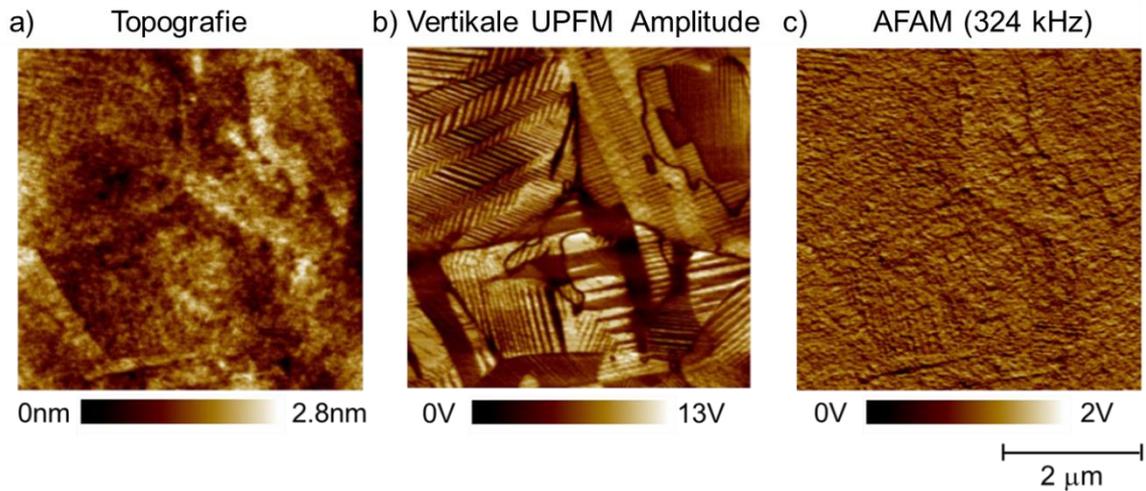


Abbildung 3. Kontaktmodus-Topografie- (a), vertikales UPFM-Amplituden- (b) und AFAM-Amplituden-Bild (c) der Sr-dotierten BNT-BT-Keramik. Die Bilder wurden mit einer Frequenz von 324 kHz nahe der Kontaktresonanzfrequenz des ersten Biegemodus des Federbalkens aufgenommen.

Kontaktmodus-Topografie-, UPFM- und AFAM-Bilder der mit Sr-dotierten BNT-BT-Keramik sind in Abbildung 3 (a), (b) und (c) gezeigt. Die Topografie zeigt Höhenunterschiede bis etwa 3 nm. Abbildung 3 (b) bestätigt die Anwesenheit ferroelektrischer Domänen, sowohl große als auch sehr feine Domänen (~ 20 nm) sind sichtbar. Das AFAM-Bild (Abbildung 3 (c)) zeigt einige Körner und Domänen mit geringfügig unterschiedlichen elastischen Eigenschaften.

2.3 Makroskopische Untersuchungen

Zusätzlich zu den mikro- und nanoskopischen Untersuchungen wurden die bereitgestellten Keramikproben makroskopisch charakterisiert. In allen Proben wurden longitudinale und transversale Ultraschallgeschwindigkeiten mit einer Frequenz von 5 MHz gemessen. Der Elastizitäts- (E) und Schubmodul (G) wurden aus den gemessenen Dichten und den Schallgeschwindigkeiten bestimmt. Weiterhin wurde die erste Dicken- und Radialresonanz der Proben unter Zuhilfenahme der geometrischen Parameter (Tabelle 2) und der Schallgeschwindigkeiten berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sr-dotierte BNT-BT-Keramikprobe (BNT-BT-Sr) den höchsten G - und E -Modul besitzt. Bei direktem Vergleich der elastischen Eigenschaften sollte berücksichtigt werden, dass die unterschiedlichen Dichten der Proben direkten Einfluss auf die Elastizität haben.

Tabelle 2. Probeneigenschaften.

	BNT-BT	BNT-BT-Mn	BNT-BT-Sr	PIC 700
Dicke t [mm]	1,43	1,51	1,24	0,99
Durchmesser d [mm]	12,35	12,21	11,6	12
Dichte ρ [g/cm ³]	5,18	5,46	5,64	5,69
Long. Schallgeschw. v_L [mm/ μ s] (5 MHz)	4,85	5,21	5,18	5,02
Trans. Schallgeschw. v_T [mm/ μ s] (5 MHz)	2,77	2,98	2,97	2,82
Elastizitätsmodul E [GPa]	99,9	121,6	125,1	114,9
Schubmodul G [GPa]	39,7	48,3	49,9	45,2
Erste long. Dickenresonanz [kHz]	1692	1720	2078	2539
Erste long. Radialresonanz [kHz]	196	213	223	209

Die Proben wurden mit Elektrodenmaterial beschichtet und durch das Anlegen eines elektrischen Feldes von 38 kV/cm über 2 min polarisiert. Anschließend Impedanzmessungen zeigten den Frequenzbereich, in dem die Proben makroskopisch aktiv sind. Als Vergleich wurde eine kommerzielle bleifreie piezoelektrische Keramik basierend auf BNT (PIC 700) untersucht. Die Impedanzkurven von BNT-BT und dem Mn-dotierten BNT-BT sind in Abbildung 5 (a) dargestellt, die Sr-dotierte BNT-BT-Probe und die PIC 700-Probe in Abbildung 6 (a). Anhand der Impedanzmessungen wurden die Radial- und die Dickenresonanz aller Proben identifiziert. Mithilfe der Resonanzfrequenz (f_r) und der Anti-Resonanzfrequenz (f_a) wurden Planar- und Dickenkopplungsfaktor, k_p und k_t , aus den folgenden Gleichungen berechnet (Tabelle 3):

$$k_p = \sqrt{2,51 \frac{f_a - f_r}{f_a} - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)^2} \quad (1)$$

$$k_t = \sqrt{\frac{\pi f_r}{2 f_a} * \left(\frac{\pi f_r}{2 f_a}\right)} \quad (2)$$

Bei höheren Frequenzen sind die Maxima nicht mehr eindeutig Resonanzen und Anti-Resonanzen von BNT-BT und BNT-BT-Mn zuzuordnen (gekennzeichnet durch die rote und schwarze Ellipse in Abbildung 5 (a)), so dass der Koppelfaktor k_t dieser Proben nur näherungsweise angegeben werden kann. Die Impedanzkurven zeigen, dass sowohl die Sr-dotierte BNT-BT- als auch die PIC 700-Probe höhere Resonanzfrequenzen aufweisen als die BNT-BT- und die Mn-dotierte BNT-BT-Probe. Zusätzlich wurden die Resonanzfrequenzen der Proben bestimmt indem mit einem 3D-Laservibrometer die Schwingungsamplituden als Funktion der Frequenz aufgezeichnet wurden. Hierzu wurde eine AC-Spannung angelegt und alle Frequenzen von 100 kHz bis 3 MHz innerhalb von 10 ms durchlaufen. Abbildung 5 (b) zeigt die Amplitude als Funktion der Frequenz für die BNT-BT- und die Mn-dotierte BNT-BT-Probe, Abbildung 6 (b) die für die Sr-dotierte BNT-BT-Probe und die PIC 700-Probe. Die jeweils erste Radial- und erste Dickenresonanz der Proben sind in den Abbildungen gekennzeichnet. Die Werte zeigen gute Übereinstimmung mit denen, die aus makroskopischen Ultraschallmessungen folgen (Tabelle 2).

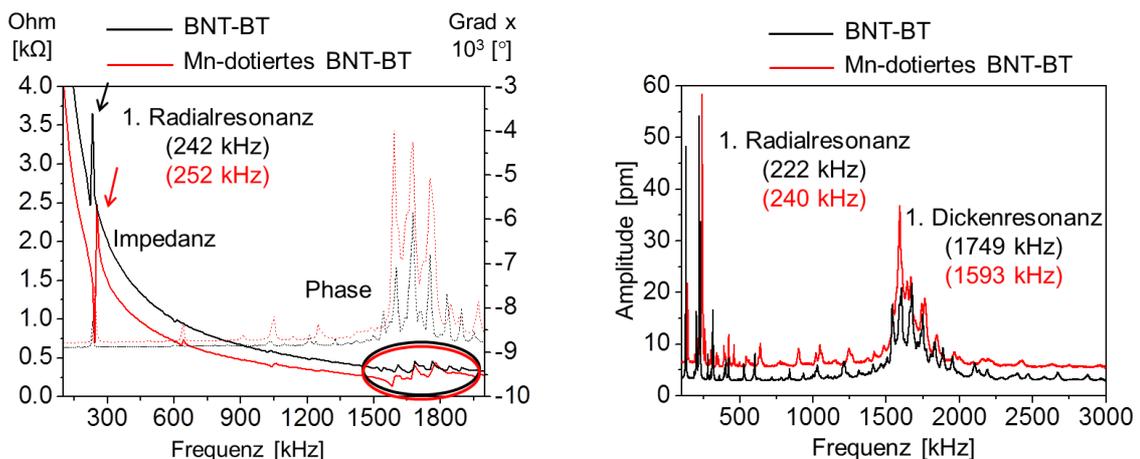


Abbildung 5. (a) Elektrische Impedanz und Phasenwinkel der BNT-BT- und der Mn-dotierten BNT-BT-Probe als Funktion der Frequenz; (b) Laservibrometer-Messungen der Schwingungsamplituden an der BNT-BT- und der Mn-dotierten BNT-BT-Probe bestätigen die Resonanzen.

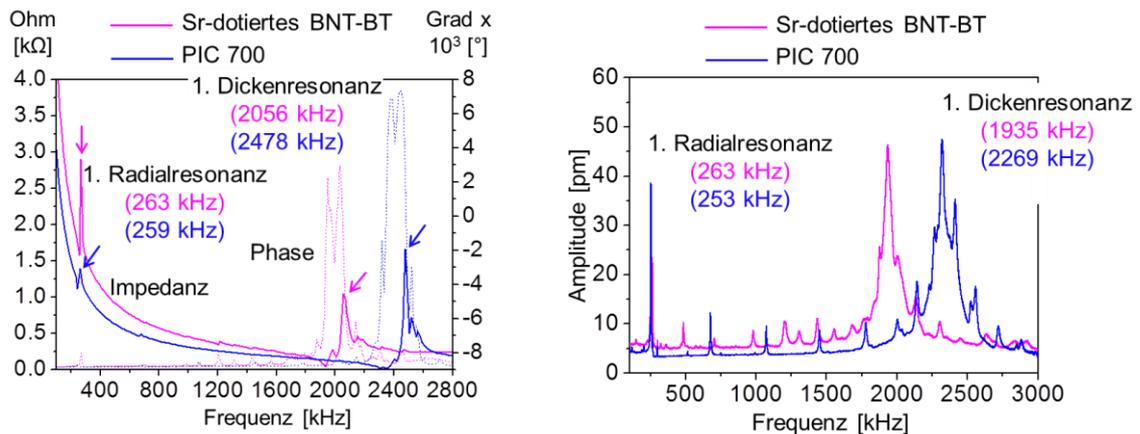


Abbildung 6. (a) Elektrische Impedanz und Phasenwinkel der Sr-dotierten BNT-BT- und der PIC 700-Probe als Funktion der Frequenz; (b) Laservibrometer-Messungen der Schwingungsamplituden an der Sr-dotierten BNT-BT- und der PIC 700-Probe bestätigen die Resonanzen.

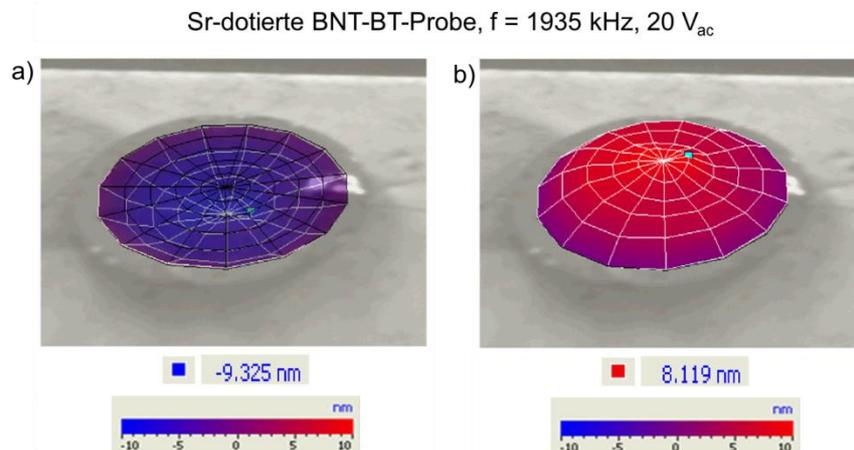


Abbildung 7. Lokale Oberflächenauslenkung der Sr-dotierten BNT-BT-Probe bei (a) -20 V und (b) 20 V (1935 kHz), gemessen mittels Laservibrometrie.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Ergebnisse aus Laservibrometrie- und Impedanz-Messungen.

	BNT-BT	BNT-BT-Mn	BNT-BT-Sr	PIC 700
Dickenresonanz [kHz] (Laservibrometer)	1749	1593	1935	2269
Max. Oberflächenschwingungsamplitude gemessen an der Dickenresonanz [nm]	6	14	18	18
Planarkopplungskoeffizient (k_p)	0,32	0,31	0,33	0,37
Dickenkopplungskoeffizient (k_t)	0,20	0,27	0,37	0,35

Für jede Probe wurde bei Anregung mit einer AC-Spannung von 20 V in ihrer jeweiligen ersten Dickenresonanz die maximale Oberflächenschwingungsamplitude gemessen. Die BNT-BT-Probe wurde mit einer Frequenz von 1749 kHz angeregt und erreichte eine Schwingungsamplitude bis zu 6 nm in der Nähe des Mittelpunkts der Probe. Für die Mn-dotierte BNT-BT-Probe wurde eine Amplitude von 14 nm bei einer Frequenz von 1593 kHz erreicht. Entsprechende Messungen wurden für die BNT-BT-Probe mit Sr-Dotierung (Abbildung 7) und die PIC 700-Probe durchgeführt. Die erste Dickenresonanz der Sr-dotierten BNT-BT-Probe hat eine Frequenz von 1935 kHz, die der PIC 700-Probe von 2269 kHz. Die maximale Schwingungsamplitude war bei beiden Proben gleich, nämlich 18 nm. Die Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Tabelle 3 zu finden.

2.4 Anwendung als Ultraschallwandler

Um die bleifreien Keramiken für mögliche Ultraschallanwendungen zu testen, wurden die Proben auf einen 6 cm dicken Polymethylmethacrylat-Block (PMMA) geklebt (Abbildung 8 (a) zeigt den Aufbau). Zur Vermeidung von Interferenzen wurde die Dicke des PMMA-Blocks ungefähr gleich der doppelten akustischen Nahfeldlänge gewählt. An die obere und die untere Elektrodenbeschichtung wurde jeweils ein elektrischer Kontakt gelötet.

Zur Signalerzeugung und -detektion wurde ein Standard-Ultraschallpuls-Sender / Empfänger-System verwendet. Der Generator regt die Probe mit einem Nadelimpuls der Amplitude -125 V an. Alle getesteten Keramikmaterialien lieferten ein deutliches Ultraschallsignal. Beispiele von den Rückwändechos, die mit Hilfe der mit Mn- und Sr-dotierten BNT-BT-Proben erzeugt wurden, sind in Abbildung 8 (b) wiedergegeben. Die Verstärkung des Empfängers wurde auf 28 dB bzw. 38 dB eingestellt. Das normierte Spektrum der empfangenen Pulse ist in Abbildung 8 (c) gezeigt. Das Spektrum der Nadelimpulse, die für die Anregung verwendet wurden, ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt. Die Mittenfrequenz der Pulse, die von den BNT-BT-Mn- und BNT-BT-Sr-Proben erzeugt wurden, korreliert gut mit den Resonanzfrequenzen, die in den Messungen mit dem Laservibrometer ermittelt wurden (Tabelle 3). Am IZFP werden weitere Messungen durchgeführt, um die Eigenschaften der Materialien detailliert mit denen des kommerziellen PIC 700 und einer Standard-Blei-Zirkon-Titanat-Verbindung (PZ 29) vergleichen zu können.

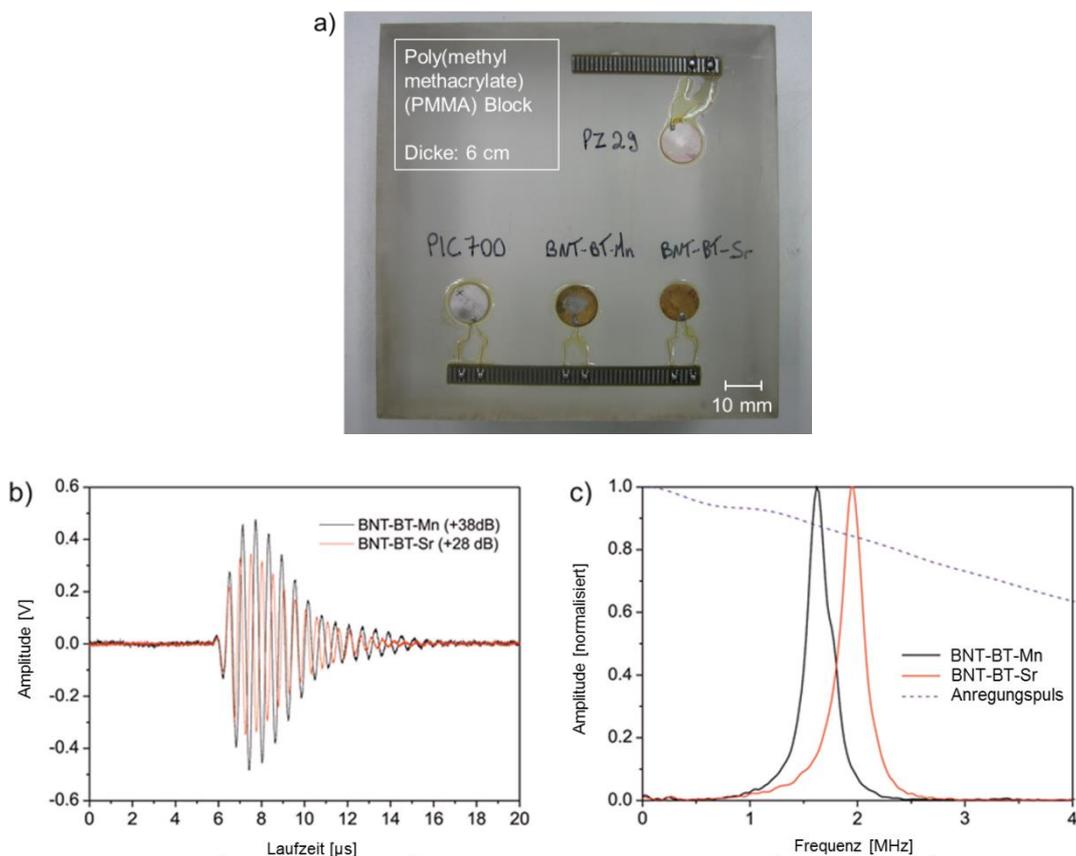


Abbildung 8. (a) Verwendeter Aufbau zum Testen der bleifreien piezoelektrischen Keramiken; (b) Erzeugung von Ultraschallpulsen mithilfe eines konventionellen Ultraschallpuls-Sender / Empfänger-Systems in Kombination mit dem Testaufbau; (c) Frequenzspektrum der Pulse.

3. Zusammenfassung

Mit dem Ziel, neue bleifreie piezoelektrische Keramiken zur Anwendung als Ultraschallwandler im Bereich der zerstörungsfreien Prüfung zu entwickeln, wurden verschiedene BNT-basierte Keramiken hergestellt und bezüglich ihrer mikro- und nanoskopischen sowie makroskopischen Eigenschaften charakterisiert. Von allen Materialien, die im Projekt BisNano hergestellt wurden, zeigte die BNT-BT-Probe mit Sr-Dotierung die stabilste ferroelektrische Domänenstruktur, den höchsten E- und den höchsten G-Modul sowie den höchsten Dickenkopplungskoeffizient. Durch verschiedene Verfahren basierend auf Ultraschall, Impedanz und Laservibrometrie konnte sowohl die Radial- als auch die Dickenresonanz jeder Probe eindeutig identifiziert werden. Zusätzlich zeigte sich bei den Laservibrometer-Messungen, dass die BNT-BT-Probe die niedrigste maximale Schwingungsamplitude (6 nm) aller untersuchter Proben aufweist. Für die Mn-dotierte BNT-BT-Probe wurde eine mittlere maximale Schwingungsamplitude von 14 nm und für die Sr-dotierte BNT-BT-Probe sowie die kommerzielle PIC 700-Probe die höchste maximale Schwingungsamplitude (18 nm) festgestellt. Zum Abschluss wurden die Mn-dotierte BNT-BT- und die Sr-dotierte BNT-BT-Keramik als Ultraschallwandler-Material getestet. Die Analyse der Ultraschallpulse ergab die besten Ergebnisse für das Sr-dotierte BNT-BT-Material, das deshalb detaillierter auf sein Anwendungspotential als Ultraschallwandler untersucht werden soll, um möglicherweise die heutigen bleihaltigen piezoelektrischen Keramiken ersetzen zu können.

Danksagung

Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts FP7-NMP-2010-EU-Mexico, EU 263878, CONACYT 12514, „Funktionalitäten von Bismut-basierten Nanostrukturen“.

Referenzen

- [1] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *Journal of the American Ceramic Society* **92** (2009) 1153-1177.
- [2] K.B. Kim, D.K. Hsu, B. Ahn, Y.G. Kim, D.J. Barnard, *Ultrasonics* **50** (2010) 790-797.
- [3] J. Coutte, B. Dubus, J.C. Dubus, C. Granger, D. Jones, *Ultrasonics* **40** (2002) 883-888.
- [4] G.M. Lous, I.A. Connejo, T.F. McNulty, A. Safari, S.C. Danforth, *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) 124-128.
- [5] EC-FP7 Call: NMP.2010.1.2-4 Adding Value to mining at the Nanostructure level, Project: Functionalities of Bismuth-based nanostructures (BisNano) 263878.
- [6] U. Rabe, M. Kopycinska-Müller, S. Hirsekorn, "Atomic Force Acoustic Microscopy", in: *Acoustic Scanning Probe Microscopy*, ed. by F. Marinello, D. Passeri, E. Savio, (Berlin, Springer, 2013) 123-153.
- [7] U. Rabe, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, J. Muñoz-Saldaña, G.A. Schneider, W. Arnold, *Journal of Applied Physics D: Applied Physics* **35** (2002) 2621-2635.
- [8] R. P. Fernandes, L. Batista, A.D.G. Castro, L. Salamanca-Riba, M.P. Cruz, J. Muñoz-Saldaña, F. Espinoza-Beltran, S. Hirsekorn, U. Rabe, G.A. Schneider, "Piezoresponse force microscopy studies on (100), (110) And (111) epitaxial growth of BiFeO₃ thin films", *MRS Proceedings* **1477** (2012).