

ELABORATION OF LEAD-FREE PIEZOELECTRIC MATERIALS FOR THICK FILMS COATING BY AEROSOL DEPOSITION

NOMEL INNOCENT^{1,2}, MARCHET PASCAL^{2*}, BERTHOIX FABIEN¹, DURAND-PANTEIX OLIVER¹, BOYER LAURENCE¹

¹ CTTC, 7 rue Soyouz 87068 Limoges Cedex France

² Univ. de Limoges, IRCER, CEC, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex France

Abstract: Thick and dense ceramics films coatings of lead-free 0.94 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–0.06 BaTiO₃ (NBT-6BT) composition have been realized by aerosol deposition method (ADM) on glass substrates. The initial used powder was elaborated by solid-state reaction. A dedicated synthesis protocol has allowed elaborating a micron powder adapted to this type of deposit. Obtaining the right crystallographic structure on films of about 2 µm thickness and low roughness opens the way to the optimization of the process.

Keywords: Thick films, aerosol deposition, Aerosol Deposition Method (ADM), INPACT process, piezoelectric material, lead-free perovskite.

1. INTRODUCTION

Le Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) et l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) ont développé un procédé innovant de dépôt de couches épaisses appelé INPACT [1] (Inorganic Nanostructured Parts by Aerosol technology). Ce procédé est basé sur la technologie « Aerosol Deposition Method » (ADM). Les travaux menés ont conduit à la mise en place par CERADROP d'une machine prototype piloté par ordinateur, permettant la réalisation de dépôt et l'obtention de formes complexes 2D et 3D [1].

A ce jour, dans le cas des matériaux piézoélectriques, l'ADM a été exclusivement utilisée pour des applications utilisant des pérovskites au plomb de type PbZr_(1-x)Ti_xO₃ (PZT), dopés ou non [2] [3]. Cependant, si les résultats sont extrêmement intéressants en termes d'avancée technologique, ils reposent tous sur des matériaux contenant du plomb (PZT et dérivés). Pour l'heure, en Europe, les matériaux de type PZT restent tolérés [4] jusqu'à l'obtention de matériaux piézoélectriques sans plomb présentant des propriétés suffisantes pour le remplacement des PZT. A ce jour et parmi les matériaux piézoélectriques sans plomb considérés comme des substituants potentiels aux PZT, seule une trentaine de publications concerne le dépôt de matériaux de type pérovskites sans plomb par ADM. BaTiO₃ seul [5] [6] ou sous forme de solutions solide [7] [8] reste le plus étudié. Pour le composé Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ [9] [10] il existe très peu de travaux. Aussi, aucune de ces études ne fait état des performances piézoélectriques des systèmes permettant de conclure sur leur usage dans le domaine de la récupération d'énergie.

Les travaux actuels sont focalisés sur le dépôt de céramiques piézoélectriques sans plomb à structure pérovskite, en l'occurrence la solution solide 0,94 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–0,06 BaTiO₃ (NBT-6BT) en vue d'applications de type récupération d'énergie. Les résultats présentés viseront à montrer le potentiel de la technique ADM, encore très peu connue en Europe, ainsi que l'élaboration de couches épaisses piézoélectriques à base de NBT-6BT et leurs propriétés.

2. MATERIAUX ET METHODES

2.1. Synthèse de la poudre NBT-6BT

La solution solide NBT-6BT a été synthétisée à partir de Na₂CO₃ (99,95%), BaCO₃ (99,8%), Bi₂O₃ (99,99%) et TiO₂ anatase (99,8%). Les différents réactifs sont pesés pour avoir un produit de stœchiométrie Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃–6% BaTiO₃. Le mélange est ensuite broyé par attrition pendant 3h dans de l'eau osmosée. Après une nuit à

* Pascal Marchet, pascal.marchet@unilim.fr

l'étuve, la poudre séchée est mise au four pour calcination. Trois températures de calcination différentes 850, 950, 1050°C ont été testées pendant 10h. Les résultats présentés ici concernent uniquement la poudre calcinée à 850°C/10h. Des mesures granulométriques en solution aqueuse et des analyses morphologiques ont été effectuées respectivement à l'aide d'un granulomètre laser (Laser particle size analyzer HORIBA Partica LA-950) et d'un microscope électronique à balayage (SEM JEOL 7400). L'observation montre une poudre calcinée à 850°C pendant 10h avec des particules plus ou moins sphériques, des petites particules autour de 1 µm et des grosses particules ou des agrégats de particules de taille de 45µm. La structure de la poudre est déterminée par la diffraction des rayons X (XRD, Brucker D8 advance, Cu Kα, 2θ range 20-80°, scanning step 0.013°) ainsi que la composition chimique de ses éléments par la spectrométrie de fluorescence à rayon X. La poudre calcinée est ensuite broyée au broyeur planétaire avec des billes en ZrO₂ afin d'éliminer les grandes particules et de casser les agrégats. Par la suite on effectue une sélectivité granulométrique par tamisage à 100, 63, 45 et 20 µm. Dans le but d'évaluer la topologie de surface des films déposés, le microscope à force atomique (Agilent 5500 LS) a été utilisé.

2.2. Dépôt d'aérosol par Aerosol Deposition Method

Le principe du procédé ADM est de projeter à température ambiante un aérosol de particules sèches sur un substrat à travers une buse supersonique (fig. 1). L'énergie cinétique des particules entrainerait leur fragmentation et un phénomène de cohésion couplé à des pertes thermiques localisées. Bien que le mécanisme de consolidation ne soit pas encore totalement bien compris, l'ADM s'avère être prometteur et peu coûteux pour l'élaboration de films céramiques denses sans aucun traitement thermique post-dépôt. Toutefois J. Akedo inventeur du procédé ADM, décrit les phénomènes de fragmentation et de densification sous l'appellation « RTIC (Room Temperature Impact Consolidation) » [11]. L'absence de traitement thermique post-dépôt permet d'envisager des dépôts sur des substrats variés pour des applications en microélectronique, y compris sur des substrats de matériaux à basse température de fusion ou de décomposition comme les polymères.

Avec la poudre précédemment obtenue des dépôts par ADM ont été réalisés. De l'azote à débit variant entre 5 et 12 L/min est injecté dans la chambre dite d'aérosol. Le mélange poudre et gaz produit un aérosol qui est transporté dans la chambre de dépôt et accéléré grâce à une buse de sortie rectangulaire (5 x 0,7 mm²). La distance buse-substrat varie entre 5 et 12 mm. Les dépôts se font à température ambiante avec une vitesse de déplacement du substrat de 1,25 mm/s et le nombre de balayage est de 20. Les films obtenus ont été caractérisés également par DRX, AFM et MEB (FEI Quanta 450 FEG) afin de déterminer les propriétés microstructurales et structurales.

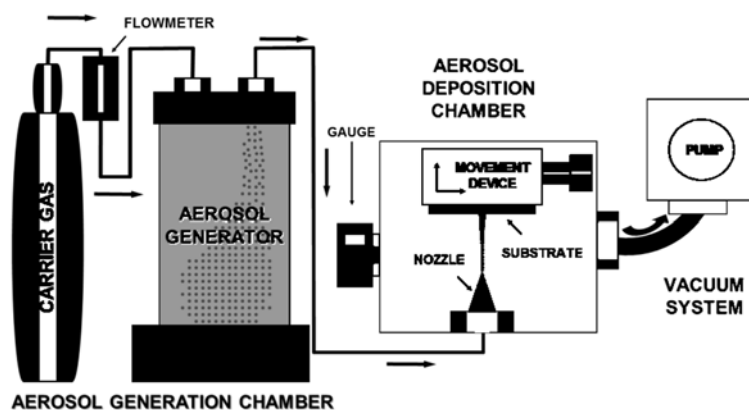


Fig. 1 : Schéma d'un dispositif ADM

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation de la poudre

L'observation des images MEB (fig. 2a) montre un mélange de particules fines et d'agrégats. Les particules de grandes tailles sont largement supérieures au micron. Ces particules semblent être des agglomérats de particules fines qui se sont liées par interactions électrostatiques. Les liaisons ne semblent pas être de nature chimique et donc facile à rompre. Les mesures granulométriques (fig. 2b) montrent quant à elles deux grandes populations différentes en termes de fraction volumique : l'une centrée autour de 1 µm et l'autre supérieure à 20 µm. Cette courbe multimodale est en adéquation avec l'imagerie microscopique.

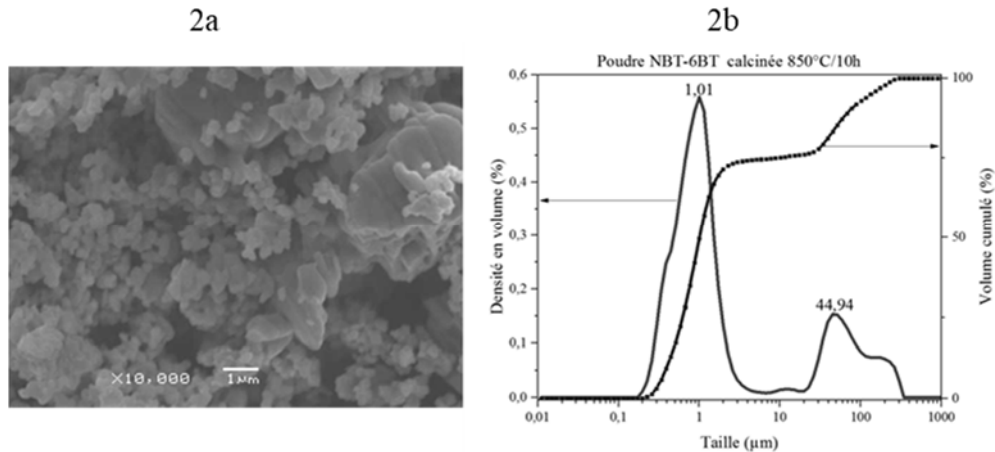


Fig. 2 : 2a) Image MEB et 2b) taille des particules de la poudre NBT-6BT calcinée à 850°C/10h

Sur cette poudre, la diffraction des rayons X met en évidence la structure pérovskite (fig. 3c) correspondant à la fiche JCPDS 01-070-4760 se rapportant à NBT-6BT (tétragonal – $a=5,519 \text{ \AA}$, $c=3,908 \text{ \AA}$). La spectroscopie à fluorescence X (tableau 1) montre le nombre de mole par élément de NBT-6BT. L'observation d'un léger déficit en bismuth et en sodium est mise en évidence. Pour les éléments oxygène, titane et baryum, les données expérimentales et théoriques sont très proches. Cependant, même si la poudre calcinée présente un léger déficit en bismuth et sodium, cela n'est pas pour autant compromettant, étant donné que la structure cristallographique de type pérovskite de NBT-6BT a bien été observée en DRX sur cette poudre (fig. 3c).

Tableau 1 : Mesure de spectroscopie à fluorescence X de la poudre NBT-6BT calcinée à 850°C/10h

n (mol)	O	Na	Ti	Ba	Bi
Théorique	3	0,47	1	0,06	0,47
850°C/10h	2,96	0,39	0,99	0,05	0,44

3.2. Caractérisation des films déposés

Après caractérisation de la poudre calcinée, les films ADM de NBT-6BT sur des substrats de verre (fig. 3a) ont donc été étudiés.

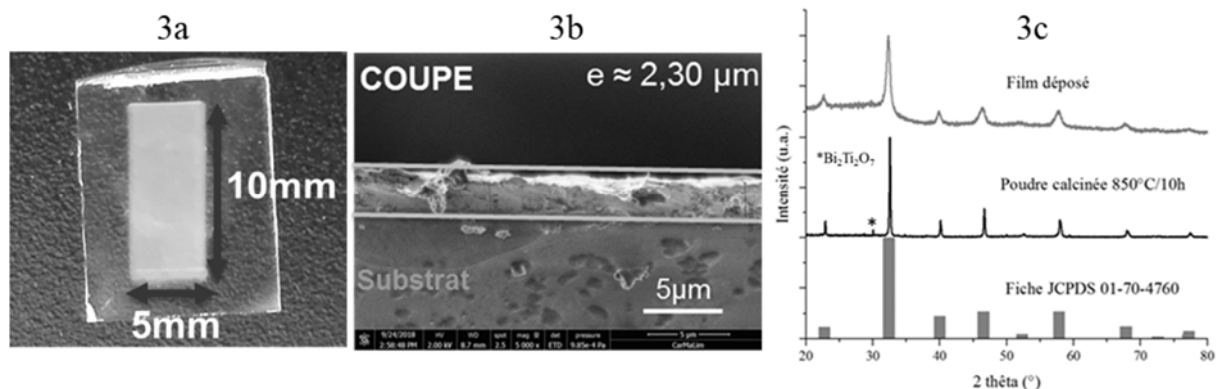


Fig. 3 : 3a) Photo d'un dépôt sur verre, 3b) Image MEB en coupe du film déposé (mag. 5000) et 3c) diffractogramme DRX de la poudre calcinée et du film déposé.

La diffraction des rayons X des films (fig. 3c) permet la mise en évidence des mêmes paramètres que ceux de la poudre. La structure pérovskite est bien observable malgré des pics de faibles intensités que ceux de la poudre

pour des angles 2θ similaires. Aussi, les pics de diffractions de la poudre initiale sont plus larges que ceux du film. Ces différences sont très probablement dues à la différence de tailles de cristallites entre la poudre initiale et le film déposé. Ainsi il paraît évident de déduire que la taille des cristallites dans le film ADM est moins importante que celle des cristallites de la poudre. Cela est d'autant plus compréhensible que lors du procédé ADM, les particules fragmentent sur le substrat réduisant ainsi la taille des grains.

La microstructure et la topologie des films ont été étudiées par MEB et AFM. La figure 3b montre une microstructure homogène présentant très peu de relief. La rugosité moyenne (R_a) ainsi observée est faible et d'environ 33 nm. Aussi l'épaisseur du film déposée est estimée à 2,3 μm .

4. CONCLUSIONS

Au cours de ces travaux, il a pu être démontré la faisabilité de dépôt par ADM sur des substrats de verre. Cette méthode de dépôt par jet d'aérosol permet l'obtention de films de structure nanométriques sans traitement thermique post-dépôt à partir de poudres (sub)microniques et potentiellement l'utilisation d'une grande variété de matériaux sur une multitude de substrats à température ambiante. L'obtention de la bonne structure cristallographique pour des films d'environ 2 μm d'épaisseur et de faible rugosité ouvre la voie à l'optimisation du procédé. Ainsi des essais sont en cours avec des substrats conducteurs électriques, notamment des wafers de silicium revêtus d'une couche de métal conducteur. Ils permettront de mesurer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques des films. Enfin la réalisation de films plus épais reste également à entreprendre.

RÉFÉRENCES

- [1] G. Etchegoyen, O. Durand, and F. Rossignol, "Procédé et dispositif de formation d'un dépôt d'une poudre d'un matériau fragile sur un substrat," FR2983217, 31-May-2013.
- [2] J. Akedo, J. Ryu, D. Y. Jeong, and S. D. Johnson, "Aerosol Deposition (AD) and Its Applications for Piezoelectric Devices," in *Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, 15 vols., K. Uchino, Ed. Woodhead Publishing, 2017, pp. 575–614.
- [3] J. Akedo and M. Lebedev, "Piezoelectric properties and poling effect of PZT thick films prepared for microactuators by aerosol deposition," no. 77, pp. 1710–1712, 2000.
- [4] Directive 2011/61/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on Alternative Investment Fund Managers and amending Directives 2003/41/EC and 2009/65/EC and Regulations (EC) No 1060/2009 and (EU) No 1095/2010 Text with EEA relevance, vol. OJ L. 2011.
- [5] J. M. Oh and S. M. Nam, "Thickness limit of BaTiO₃ thin film capacitors grown on SUS substrates using aerosol deposition method," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6531–6536, 2010.
- [6] H. Abe, M. Takashima, K. Sato, M. Naito, and J. Akedo, "Microstructures and Properties of Composite Films Fabricated by Aerosol Deposition of Nanoparticle Coated BaTiO₃," presented at the 2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, 2007, pp. 539–540.
- [7] P. Daniel and J. Akedo, "Control of Powder Quality as a Method of Improving the Dielectric Properties of (Ba 0.6 ,Sr 0.4)TiO₃ Thick Films Fabricated by Aerosol Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 9S, p. 09MA13, 2010.
- [8] S. Oh, J. H. Park, and J. Akedo, "Dielectric characteristics of barium strontium titanate films prepared by aerosol deposition on a Cu substrate," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 56, no. 3, pp. 421–424, 2009.
- [9] M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, and J. Akedo, "Polarization and leakage current properties of bismuth sodium titanate ceramic films deposited by aerosol deposition method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 118, no. 1382, pp. 899–902, 2010.
- [10] M. Suzuki and J. Akedo, "Polarization and leakage current properties of self-supported bismuth sodium titanate ceramic films deposited by aerosol deposition method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 121, no. 1416, pp. 664–669, 2013.
- [11] J. Akedo, "Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 181–198, Jun. 2008.