

# Bleifreie Bariumtitanat-Piezokeramik dargestellt durch elektrophoretische Abscheidung auf Graphitelektroden

## Lead-free barium titanate piezoceramics prepared by electrophoretic deposition on graphite electrodes

M. Sc. Ines Ketterer<sup>1</sup>, M. Sc. Cheng-Kang Yang<sup>1</sup>, Dipl.-Chem. Marco Frey<sup>1</sup>, Dr. Matthias Wapler<sup>1</sup>  
und Prof. Dr. Thomas Hanemann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Deutschland

<sup>2</sup> Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

ines.ketterer@imtek.uni-freiburg.de, thomas.hanemann@kit.edu

### Kurzfassung

Die Toxizität von Blei macht die Suche nach bleifreien piezoelektrischen Keramiken und deren Optimierung zu einem aktuellen Forschungsthema. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung dünner, bleifreier Bariumtitanat-Keramiken mit einer Schichtdicke im Bereich von 50-150 µm ohne ein darunterliegendes Trägermaterial zur Anwendung in Aktoren. Die Keramiksichten wurden durch elektrophoretische Abscheidung auf Graphitelektroden dargestellt und anschließend einem Temperaturprogramm unterworfen, das aus drei Stufen besteht: 1. Entbindern bei 250-450 °C. 2. Veraschen der Graphitelektrode bei 700 °C. 3. Sintern der Piezokeramik bei Temperaturen ab 800 °C. Die Bariumtitanat-Keramiken wurden mittels Weißlichtinterferometrie, thermogravimetrischer Analyse und Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

### Abstract

The toxicity of lead makes the search for lead-free piezoelectric ceramics and their optimization a current research topic. This work deals with the fabrication of thin, lead-free barium titanate ceramics with a layer thickness in the range of 50-150 µm without an underlying substrate for application in actuators. The ceramic layers were prepared by electrophoretic deposition on graphite electrodes and then exposed to a temperature program consisting of three steps: 1. Debinding at 250-450 °C. 2. Ashing of the graphite electrode at 700 °C. 3. Sintering of the piezoceramic at temperatures above 800 °C. The barium titanate ceramics were examined by white light interferometry, thermogravimetric analysis as well as scanning electron microscopy.

## 1 Einleitung

Die ROHS-Richtlinien der EU verbieten den Einsatz von Bleiverbindungen in Elektronikprodukten aufgrund der hohen Toxizität und der Gefahr des Eintrags in die Umwelt bei unsachgemäßer Entsorgung [1]. Das derzeit standardmäßig in Aktoren eingesetzte Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) darf nur noch infolge einer befristeten Ausnahmegenehmigung verwendet werden, da es bis jetzt keine Piezokeramiken mit vergleichbaren Eigenschaften für den kommerziellen Gebrauch gibt [2]. Die Suche nach Alternativen zu PZT ist daher Thema aktueller Forschung. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung dünner Bariumtitanat-Piezokeramiken und ist Teil eines Projekts zur Entwicklung bleifreier, multistabiler und programmierbarer Aktoren mit kombinierter Piezo- und thermischer Aktuation (**Lead-free programmable multistable piezo-thermal actuators (LEAP)**). Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) weist eine geringere Curie-Temperatur (123 °C) und kleinere piezoelektrische Ladungskoeffizienten als PZT auf [3, 4, 5]. Diese Defizite sollen durch eine neuartige Kombination von Biege- und Knickaktuation sowie Piezo- und thermischer Aktuation überwunden werden, was gleichzeitig eine kontinuierliche Einstellung des Aktors erlaubt.

Die Herausforderung dieser Arbeit liegt in der Darstellung von planen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken mit einer Schichtdicke im Bereich 50-150 µm ohne ein darunterliegendes Trägermaterial. Als Herstellungsmethode wird die elektrophoretische Abscheidung (EPD) angewandt. Dispergierte  $\text{BaTiO}_3$ -Partikel werden unter Einfluss eines elektrischen Feldes auf einer Elektrode abgeschieden. Die EPD-Technik bietet dabei diverse Vorteile: Der einfache und kostengünstige Prozess gewährt eine hohe Abscheiderate und gute Kontrolle über die erzielte Schichtdicke [6]. Unter anderem über die Abscheidezeit  $t$  und die angelegte Spannung  $U$  kann die Schichtdicke variiert werden [7]. Die Abscheidung auf Metallelektroden ist dabei nicht geeignet, da ein anschließendes Ablösen und Sintern der  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik nicht zerstörungsfrei möglich ist. Daher wird auf Graphitelektroden zurückgegriffen, die im Ofen bei 650-700 °C an Luft verascht werden können, um dünne  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken ohne Trägermaterial zu erhalten. Nach dem Verbrennen der Graphitelektroden folgt als letzter Prozessschritt das Sintern der  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik. Durch eine Optimierung der Sintertemperatur im Bereich 800-1200 °C sollen schließlich die  $\text{BaTiO}_3$ -Kristallitgröße und somit auch die physikalischen Eigenschaften der Piezokeramik beeinflusst werden.

## 2 Experimentaltteil

### 2.1 Darstellung EPD-Suspension, EPD-Prozess und Temperaturprogramm

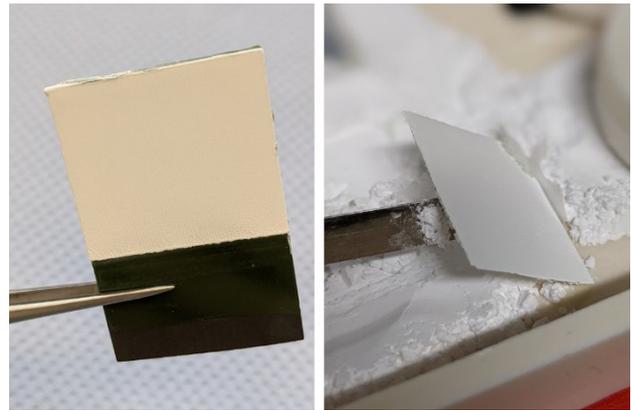
Die BaTiO<sub>3</sub>-EPD-Suspension enthielt 1 Vol.-% BaTiO<sub>3</sub>-Pulver (Inframat Advanced Materials, 0.2 μm) dispergiert in 2-Propanol (≥ 99.9%, Carl Roth) und Aceton (≥ 99.9%, Carl Roth) im Volumenverhältnis 65:35. Als Dispergator wurde 3,6,9-Trioxadecansäure (techn. Reinheit, Sigma-Aldrich) eingesetzt (1 Gew.-% bezogen auf BaTiO<sub>3</sub>). Zusätzlich wurde pulverförmiges PMMA (M<sub>w</sub> ~15.000 (GPC), Sigma-Aldrich) als Binder zugesetzt (75 Gew.-% bezogen auf BaTiO<sub>3</sub>). Der Binder wurde vor der Zugabe in Aceton gelöst. Alle Komponenten wurden 5 min bei Raumtemperatur gerührt und weitere 5 min bei 0 °C mit einer Ultraschalllanze (Digital Sonifier 450, Branson, USA) bei 70% Leistung beschallt.

Der EPD-Prozess wurde mithilfe eines automatisierten Aufbaus bestehend aus Spannungsquelle, CNC-Controller, Computer und EPD-Dip Coater durchgeführt. Dieser Aufbau erlaubte eine Variation der angelegten Spannung  $U$  sowie der Abscheidezeit  $t$ . Die simultane Abscheidung von BaTiO<sub>3</sub> und PMMA erfolgte auf Graphitelektroden (40x26x1.5 mm<sup>3</sup>). Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode verwendet. Um eine Schichtdicke von ca. 100 μm zu erzielen, wurden die Elektroden für 240 s bei einer Spannung von 100 V in die BaTiO<sub>3</sub>-EPD-Suspension eingetaucht. Die Graphitelektroden wurden jeweils auf einer Fläche von ca. 26x26 mm<sup>2</sup> beschichtet und nach der Abscheidung für 2 min bei 200 °C getempert.

Im letzten Prozessschritt wurden die beschichteten Graphitelektroden in einem Kammerofen dem in Tabelle 1 aufgeführten Temperaturprogramm an Luft in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterbett unterworfen. Die Sinter Temperatur  $T_{\text{Sinter}}$  wurde zwischen 800-1200 °C variiert und jeweils für 3 h gehalten. Bild 1 zeigt eine mit BaTiO<sub>3</sub> beschichtete Graphitelektrode sowie eine nach dem Veraschen des Graphits erhaltene plane BaTiO<sub>3</sub>-Keramik (Größe 23x26 mm<sup>2</sup>) ohne Trägermaterial.

**Tabelle 1:** Durchgeführtes Temperaturprogramm mit den drei Stufen Entbindern/ Veraschen/ Sintern.

Temperatur [°C]	Heizrate bzw. Haltezeit	Vorgang
25-200	5 K/min	Aufheizen
200-650	1 K/min	<b>Entbindern</b> bei 250-450 °C; Aufheizen
650-700	0.5 K/min	Aufheizen
700	15 h halten	<b>Veraschen</b> der Graphitelektrode
700- $T_{\text{Sinter}}$	2 K/min	Aufheizen
$T_{\text{Sinter}} = 800-1200$	3 h halten	<b>Sintern</b> der BaTiO <sub>3</sub> -Keramik
$T_{\text{Sinter}}-RT$	2 K/min	Abkühlen



**Bild 1:** Mit BaTiO<sub>3</sub> beschichtete Graphitelektrode (links) und nach dem Veraschen der Graphitelektrode bei 700 °C erhaltene BaTiO<sub>3</sub>-Keramik (rechts).

### 2.2 Charakterisierungsmethoden

Die Partikelgrößenverteilung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel in der EPD-Suspension wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (LS 230, Beckman Coulter, USA) bestimmt. Für die Messung wurden 20 Tropfen der Suspension mit 5 ml 2-Propanol/ Aceton (50:50) verdünnt. Die Schichtdicken der abgeschiedenen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Graphit wurden mit einem Weißlichtinterferometer (WLI, NewView 9000, Zygo, USA) gemessen. Die Datenauswertung erfolgte mit Gwyddion (Petr Klapetek, David Nečas, Czech Metrology Institute). Die thermogravimetische Analyse (TGA) wurde mit einer STA-405 (Netzsch, Deutschland) unter anderem zur Bestimmung des PMMA-Gehalts durchgeführt. Hierzu wurden 50 mg Probe mit einer Heizrate von 10 K/min an Luft auf 1200 °C erhitzt. Nach Durchführung des Temperaturprogramms aus Tabelle 1 wurden einige der gesinterten Proben mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM, Tescan Amber X, TESCAN GmbH, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 2 keV und einem Strahlstrom von 100 pA untersucht. Der Arbeitsabstand betrug 6 mm. Um Aufladungseffekte zu reduzieren, wurden die Proben zuvor mit 50 nm Silber bedampft.

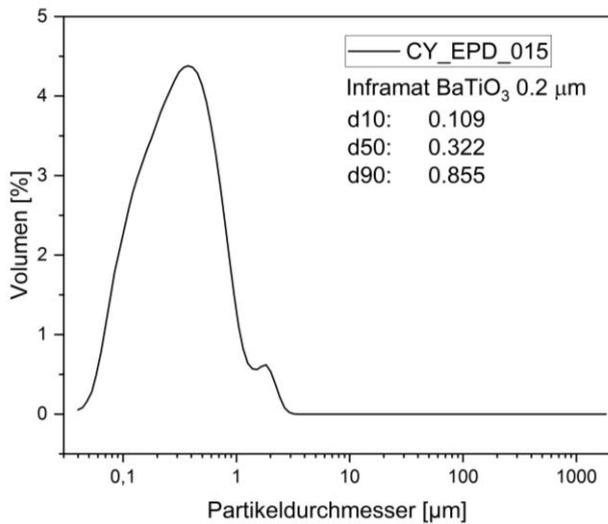
## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Partikelgrößenverteilung der EPD-Suspension

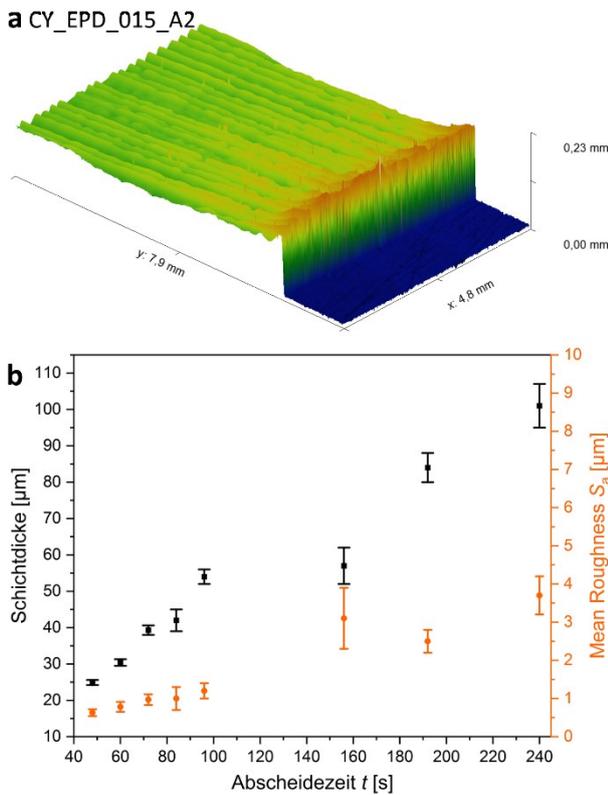
Die typische Partikelgrößenverteilung einer EPD-Suspension, nachdem die BaTiO<sub>3</sub>-Partikel mithilfe der Ultraschalllanze desagglomeriert und suspendiert wurden, ist in Bild 2 dargestellt. Die enge Verteilung ist bimodal und befindet sich größtenteils im Submikronbereich. Der d<sub>50</sub> Wert liegt bei 0.322 μm.

### 3.2 Weißlichtinterferometrie zur Bestimmung der Schichtdicke

Die Schichtdicke des BaTiO<sub>3</sub>-PMMA-Komposits nach der EPD wurde mit Weißlichtinterferometrie analysiert.



**Bild 2:** Partikelgrößenverteilung der BaTiO<sub>3</sub>-Partikel in der EPD-Suspension mit d10, d50 und d90 in µm.



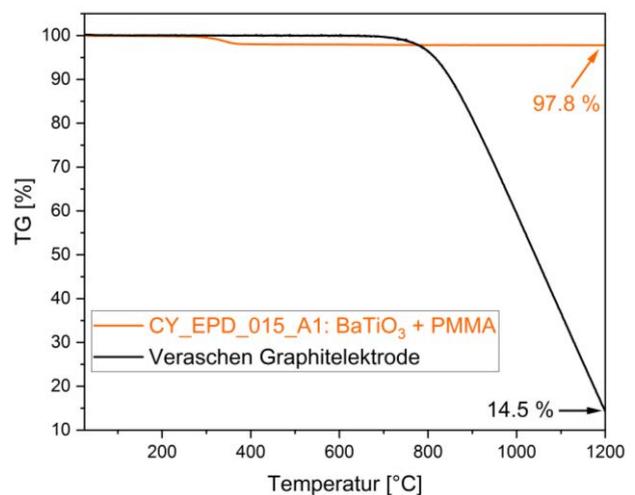
**Bild 3:** a) WLI-Aufnahme einer BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (gelbgrün) auf Graphit (blau) mit einer Schichtdicke von  $110 \pm 8 \mu\text{m}$ . b) Auftragung der Schichtdicke sowie der Oberflächenrauigkeit in µm gegen die jeweilige Abscheidzeit  $t$  in s für  $U=100 \text{ V}$ .

In Bild 3a ist beispielhaft eine WLI-Aufnahme zu sehen. Diese zeigt einen  $40 \text{ mm}^2$  großen Ausschnitt der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Graphit. Mit  $110 \pm 8 \mu\text{m}$  liegt die Schichtdicke im gewünschten Bereich. Zusätzlich gibt die Aufnahme Aufschluss über die Oberflächenstruktur und -rauigkeit der abgeschiedenen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (Mean Roughness  $S_a = 6.6 \pm 1.2 \mu\text{m}$ ). Mithilfe des

automatisierten EPD-Aufbaus wurden Abscheidzeiten zwischen 48 s und 240 s bei einer Spannung von 100 V getestet. Bei diesen Tests erfolgte die Abscheidung auf Ni-beschichteten Eisenelektroden. Die Auftragung der erzielten Schichtdicken gegen  $t$  ist in Bild 3b gezeigt. Wie zu erwarten erhöht sich mit zunehmender Abscheidzeit  $t$  die BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke. Für  $t=48 \text{ s}$  wird eine ca.  $25 \mu\text{m}$  dicke Schicht erhalten. Nach 240 s liegt die Schichtdicke im Bereich von ca.  $100 \mu\text{m}$ . Für alle weiteren Abscheidungen wurden daher als Standardparameter  $t=240 \text{ s}$  und  $U=100 \text{ V}$  festgelegt. Die Analyse der WLI-Aufnahmen im Hinblick auf die Oberflächenrauigkeit zeigt, dass neben der Schichtdicke auch die Oberflächenrauigkeit der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht bei längerem Eintauchen in die EPD-Suspension zunimmt. Wie in Bild 3b in orange dargestellt, liegt  $S_a$  bei kurzen Abscheidzeiten zunächst im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  und steigt ab  $t > 150 \text{ s}$  auf  $3-4 \mu\text{m}$  an. Ein Ansatz um möglichst glatte Oberflächen zu erhalten, könnte daher die sequentielle Abscheidung ( $4 \times 60 \text{ s}$ ) anstelle einer kontinuierlichen Abscheidung für 240 s sein.

### 3.3 Thermogravimetrische Analyse

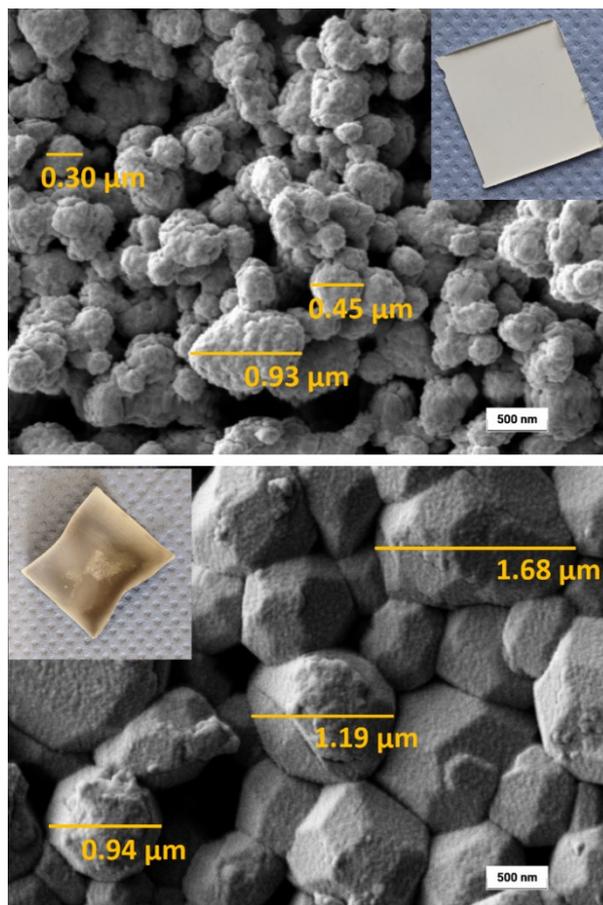
Die orangene Kurve in Bild 4 gibt das Thermogramm des BaTiO<sub>3</sub>-PMMA-Komposits nach der EPD (ohne Graphitelektrode) wieder. Im Temperaturbereich von  $250-450 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt das sogenannte Entbindern, d.h. die vollständige Verbrennung des Binders und weiterer organischer Additive. Die Analyse ergibt einen Gewichtsanteil des Binders PMMA in der abgeschiedenen Schicht von  $2.2 \%$ . Um Rissbildung während des Entbinderns zu verhindern, wird beim in Tabelle 1 aufgeführten Temperaturprogramm die Heizrate ab  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $5 \text{ K/min}$  auf  $1 \text{ K/min}$  reduziert. Zudem wurde das Veraschen von Graphit an Luft thermogravimetrisch untersucht. Das Ergebnis ist ebenfalls in Bild 4 zu sehen (schwarze Kurve). Der Masseverlust setzt bei einer Temperatur von  $650-700 \text{ }^\circ\text{C}$  ein. Nach  $120 \text{ min}$  ist die Probe bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits zu über  $85 \%$  verbrannt. Basierend auf dieser Analyse erfolgt das Veraschen der Graphitelektroden bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Tabelle 1).



**Bild 4:** Thermogramme der Probe CY\_EP\_D\_015\_A1 und des Veraschens einer Graphitelektrode.

### 3.4 REM-Aufnahmen gesinterter BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken

An dieser Stelle werden zwei Proben verglichen, die bei 1000 °C (Bild 5 oben) und 1200 °C (Bild 5 unten) für jeweils 3 h gesintert wurden. Bereits der optische Eindruck der beiden Proben unterscheidet sich stark. Während die bei 1000 °C gesinterte Probe farblos und glatt vorliegt, ist die bei 1200 °C gesinterte Probe grau und gekrümmt. Auch mikroskopisch sind deutliche Unterschiede sichtbar: Die REM-Aufnahme der 1200 °C-Probe zeigt kompaktere und größere BaTiO<sub>3</sub>-Partikel, während die 1000 °C-Probe Partikel zeigt, die nur locker gepackt sind und deren Primärpartikelgrößen vergleichbar sind mit denen des Ausgangsmaterials (vgl. Bild 2 Partikelgrößenverteilung EPD-Suspension). Folglich ist anzunehmen, dass ein Sintern mit Verdichtung und Kristallwachstum durch Diffusionsvorgänge in der Probe in großem Umfang erst bei 1200 °C auftritt und sich makroskopisch in der Krümmung der Probe zeigt. Die Graufärbung könnte beispielsweise mit der Bildung von Verbindungen wie Bariumcarbid bei hohen Temperaturen zusammenhängen, muss aber noch näher untersucht werden.



**Bild 5:** Fotos und zugehörige REM-Aufnahmen von BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken, die bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden: oben  $T_{\text{Sinter}} = 1000 \text{ °C}$  und unten  $T_{\text{Sinter}} = 1200 \text{ °C}$ .

Das weitere Vorgehen zur Optimierung des Sinterschritts und zur Darstellung der gewünschten dünnen, freistehenden, planen und farblosen BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken umfasst längere Haltezeiten (> 3 h) bei Temperaturen unter 1200 °C und eine Variation der Heizrate. Erste positive Ergebnisse wurden zudem erzielt, indem die Proben während des Sinterns mit einem Korundtiegel beschwert wurden.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mit einer Schichtdicke von ca. 100 µm reproduzierbar mittels EPD hergestellt. Die Abscheidung erfolgte auf Graphitelektroden, welche nach der EPD bei 700 °C verascht wurden. Dies ermöglicht die Herstellung von dünnen, planen, 26x26 mm<sup>2</sup> großen BaTiO<sub>3</sub>-Piezokeramiken ohne ein darunterliegendes Trägermaterial. Aktuell wird an der weiteren Optimierung der Oberflächenrauigkeit und des Sinterprozesses der BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken geforscht.

## 5 Danksagung

Besonderer Dank gilt Hien Nguyen und dem Arbeitskreis Zengerle (IMTEK Uni Freiburg) für die Untersuchung von Proben mittels REM sowie Jasleen Kaur Lall und dem Arbeitskreis Zappe (IMTEK Uni Freiburg) für die Möglichkeit zur Nutzung des WLI. Unterstützt wird diese Forschungsarbeit freundlicherweise im Rahmen des Projekts „LEAP“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (Geschäftszeichen HA 1924/27-1).

## 6 Literatur

- [1] Europäische Union; *Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Neufassung)*; Amtsblatt der Europäischen Union ABl. L 174 vom 1.7.2011, S. 88.
- [2] Europäische Union; *Delegierte Richtlinie (EU) 2019/170 der Kommission vom 16. November 2018 zur Änderung - zwecks Anpassung an den wissenschaftlichen und technischen Fortschritt - des Anhangs III der Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich einer Ausnahme für Blei in PZT-basierten dielektrischen Keramikwerkstoffen für bestimmte Kondensatoren*; Amtsblatt der Europäischen Union ABl. L 33 vom 5.2.2019, S. 8–10.
- [3] K. Sakayori, Y. Matsui, H. Abe, E. Nakamura, M. Kenmoku, T. Hara, D. Ishikawa, A. Kokubu, K. Hirota, T. Ikeda; *Curie Temperature of BaTiO<sub>3</sub>*; Japanese Journal of Applied Physics; vol. 34; pp. 5443; 1995.
- [4] J. Gao, D. Xue, W. Liu, C. Zhou, X. Ren; *Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications*; Actuators; vol. 6, 24 (20 pp); 2017.
- [5] B. Bruno, A. Fahmy, M. Stürmer, U. Wallrabe, M. Wapler; *Properties of piezoceramic materials in high electric field actuator applications*; Smart Materials and Structures; vol. 28; 015029 (14pp); 2019.
- [6] R.-F. Louh, Y.-H. Hsu; *Fabrication of Barium Titanate Ferroelectric Layers by Electrophoretic Deposition Technique*; Materials Chemistry and Physics; vol. 79; pp. 226-229; 2003.
- [7] H. C. Hamaker; *Formation of a deposit by electrophoresis*; Transactions of the Faraday Society; vol. 35; pp. 279-287; 1940.

## Repository KITopen

Dies ist ein Postprint/begutachtetes Manuskript.

Empfohlene Zitierung:

Ketterer, I.; Yang, C.-K.; Frey, M.; Wapler, M.; Thoas Hanemann, T.  
[Bleifreie Bariumtitanat-Piezokeramik dargestellt durch elektro-phoretische Abscheidung auf Graphitelektroden.](#)  
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021  
[doi:10.5445/IR/1000139956](https://doi.org/10.5445/IR/1000139956)

Zitierung der Originalveröffentlichung:

Ketterer, I.; Yang, C.-K.; Frey, M.; Wapler, M.; Thoas Hanemann, T.  
[Bleifreie Bariumtitanat-Piezokeramik dargestellt durch elektro-phoretische Abscheidung auf Graphitelektroden.](#)  
2021. MikroSystemTechnik Kongress 2021, 388–391, VDE Verlag

Lizenzinformationen: [KITopen-Lizenz](#)