

S. Glücksman i Z. Surowiak  
Katedra Fizyki Doświadczalnej  
Uniwersytetu Śląskiego

#### WŁASNOŚCI CIENKICH WARSTW ELEKTROFORETYCZNYCH CIAŁ W STANIE FERRO I ANTYFERROELEKTRYCZNYM

**Streszczenie.** Własności elektryczne i mechaniczne cienkich warstw ciał ferro i antyferroelektrycznych, otrzymanych na drodze elektrokorezy zależą od warunków, w jakich się je otrzymuje, a w szczególności od rozdrobnienia, od rodzaju lepiszcza dodanego do czystych chemicznie rozpuszczalników, od kształtu elektrod, rodzaju rozpuszczalnika i wstępnej polaryzacji ziarn proszku  $PbZrO_3$  względnie  $BaTiO_3$ . Stwierdzono również silną zależność między stałą dielektryczną a grubością warstwy, co jest cechą charakterystyczną wyłącznie cienkich warstw elektroforetycznych ciał ferro i antyferroelektrycznych.

#### 1. Wstęp

Cienkie warstwy niemetaliczne z materiałów ferro i antyferroelektrycznych mogą mieć charakter bądź polikrystaliczny bądź monokrystaliczny. Do ostatnich lat nie znano metody otrzymywania cienkich warstw niemetalicznych o z góry zadanych parametrach. Otrzymywanie cienkich warstw przeprowadzano metodami:

- 1) metoda reakcji chemicznych
- 2) metoda elektroforezy
- 3) metoda naporowywania w próżni
- 4) metoda krystalizacji stopionego dielektryka
- 5) metoda chemicznego trawienia kryształów
- 6) metoda napyłania katodowego

1. Metodę pierwszą [1] stosuje się szeroko w technice elektrolitycznych kondensatorów. Metoda ta polega na tym, że podczas hydrolizy tetrachlorydów na elektrodach osadzają się odpowiednie tlenki metali np.  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SrTiO_3$  itp. Elektrode z osadzonymi na niej tlenkami wypraża się w atmosferze par tlenków drugiego metalu np.  $BaO$ ,  $PbO$ , itp. Podczas wyprażania zachodzi reakcja syntezy tlenków dzięki czemu polikrystaliczny dielektryk tworzy na elektrodzie warstwę grubości kilku mikronów. Warstwy tak otrzymane nie posiadają stałego składu stechiometrycznego.

2. Metoda elektroforezy stosowana przez S.Yamanaka [2] i Z. Surowiaka [3] polega na powstawaniu potencjału elektrokinetycznego w roztworze dyspersyjnym zbudowanym z cieczy dielektrycznej i rozdrobnionego dielektryka stałego (ferroelektryka). W roztworze o dużej stałej dielektrycznej jak

aceton, alkohol, benzen itd. rozpuszcza się  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ . Osadzanie na elektrodach rozmieszczonych w roztworze zachodzi bądź na katodzie, bądź na anodzie, co zależy od rodzaju roztworu dyspersyjnego. Na własności cienkich warstw wpływają warunki elektroforezy: stężenie roztworu, napięcie między elektrodami, wielkość ziarna fazy rozproszonej, rodzaj rozpuszczalnika, temperatura roztworu i czas osadzania. Dobór odpowiednich parametrów pozwoli otrzymać cienkie warstwy o stałym składzie stechiometrycznym.

3. Metodę naparowywania w próżni stosował Ch. Feldman [4] i C. Weaver [5]. Tą metodą otrzymuje się warstwy cieńsze od  $1 \mu$ . Rozdrobniony i zmieszany z alkoholem ( $\text{BaTiO}_3$ , lub  $\text{PbZrO}_3$ ) dielektryk umieszcza się na miseczce wolframowej pod kloszem próżniowym i ogrzewa prądem do  $1200^\circ\text{C}$  powodując parowanie dielektryka, by jego pary osadzić na podkładzie metalowym umieszczonym nad miseczką. Metoda ta jest kłopotliwa, bo na skutek prężności par  $\text{BaTiO}_3$  rozpada się na składniki  $\text{BaO}$  i  $\text{TiO}_2$ , co ma wpływ na ilościowy stosunek składników i zmianę składu stechiometrycznego.

4. Metoda krystalizacji stopionego dielektryka stosowana przez E.W. Bursjana i N.P. Smirnową [6] polegała na tym, że na platynę nanosi się  $\text{BaTiO}_3$  w proszku i umieszcza się w tlenie, lub powietrzu pod normalnym ciśnieniem w piecu elektrycznym i ogrzewa się do  $1400^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze proszek topi się i rozplywa się po powierzchni folii. Po ostudzeniu dostaje się gęstą masę. Metoda ta pozwala otrzymać warstwy o grubości 5 -  $50 \mu$ . Braki tej metody, to trudność otrzymania warstw o żądanej grubości.

5. Metoda chemicznego trawienia kryształu stosowana przez W. Szakmano-wa i W. Spiwaka [7] polega na chemicznym trawieniu. W tym celu kryształ w formie trójkąta o grubości 0,2-0,4 mm umieszcza się w kwasie ortofosforowym w temperaturze  $160^\circ\text{C}$ . Początkowo kryształ pogrąża się całkowicie w kwasie i trawi się z obu stron, a następnie umieszcza się na powierzchni i trawi się z jednej strony. Tak wytrawioną próbkę wyławia się mikrosiatką miedzianą, przemywa w  $\text{H}_2\text{O}$  dest. i w alkoholu by otrzymać cienką warstwę.

6. Metoda rozpylania katodowego dla otrzymania cienkich warstw metalicznych była stosowana od dawna co ujął J. Groszkowski [8], lecz nie można tej metody zastosować do otrzymania cienkich warstw dielektrycznych, bo sporządzenie katody z dielektryka nie prowadzi do wyładowań elektrycznych z powodu złego przewodnictwa. Dopiero wzrost przewodnictwa w dielektrykach ze wzrostem temperatury pozwoliło L. Kaliszowi [9] przystosować metodę rozpylania katodowego do nanoszenia cienkich warstw dielektrycznych. Grubość warstwy otrzymanej tą metodą wynosi  $\sim 1 \mu$ .

## II. Zjawisko elektrokinetyczne.

1. Celem poznania własności cienkich warstw ferro i antyferroelektrycznych badania szły w dwóch kierunkach

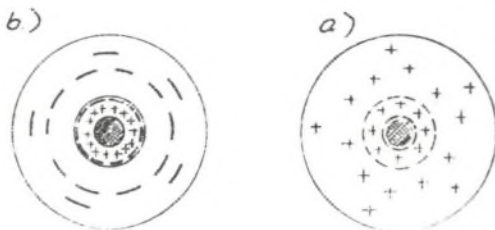
- a) badanie cienkiej warstwy  $\text{BaTiO}_3$
- b) badania cienkiej warstwy  $\text{PbZrO}_3$

Badania te miały ukazać związki między warunkami przebiegu elektroforezy a własnościami elektrycznymi dielektryków, będących w stanie ferroelektrycznym i antyferroelektrycznym. Badania te mają się przyczynić do prób otrzymania kondensatorów, oporów i obwodów drukowanych o niewielkich wymiarach.

2. W tym celu należy poznać zjawisko elektroforezy. Zjawisko to jest związane z ruchem dwóch faz względem siebie i dlatego można je podzielić na dwie grupy:

1. Elektroforeza, gdy faza rozpraszająca jest nieruchoma, a porusza się faza rozproszona. Ruch fazy powstaje pod wpływem pola zewnętrznego. Pod wpływem ruchu faz powstaje potencjał Dorna.
2. Elektroosmoza, gdy porusza się faza rozpraszająca, zaś faza rozproszona jest nieruchoma. Ruch fazy rozpraszającej odbywa się pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Pod wpływem ruchu faz powstaje potencjał przepływu.

W zależności od natury cieczy zawiesiny mogą uzyskiwać dodatnie względnie ujemne ładunki elektryczne i wtedy mamy do czynienia z katoforezą względnie anaforezą. Ładunek elektryczny cząsteczek rozproszonych jest wynikiem adsorpcji jonów na powierzchni cząsteczek fazy rozproszonej. Ta adsorpcja tworzy podwójną warstwę elektryczną złożoną z powłoki wewnętrznej-przylegającej do powierzchni i zewnętrznej czyli dyfuzyjnej [10]. Cząsteczkę wraz z wytworzonymi wskutek adsorpcji powłokami jonowymi nazywamy micelą, a ośrodek dyspersyjny, w którym mieści się micela nazywamy cieczą między-micelarną. Jądro miceli (Rys. 1) - agregat trudno rozpuszczalny przyciąga



Rys. 1. Budowa miceli utworzonej w wyniku selektywnej adsorpcji jonów na powierzchni cząsteczki ciała stałego:

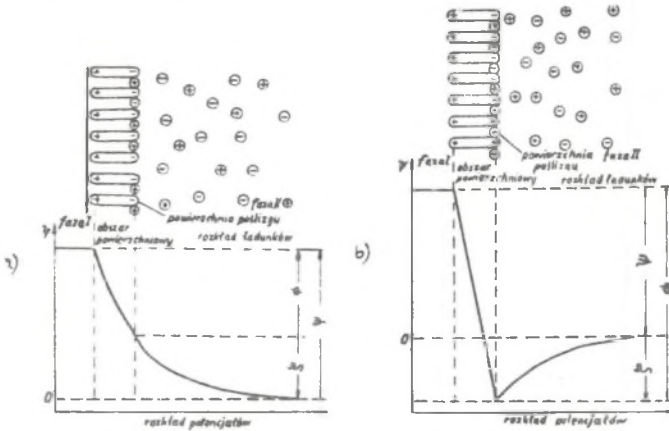
a - cząsteczka naładowana dodatnio, b - cząsteczka naładowana ujemnie

jony określonego znaku tworząc wewnętrzną powłokę jonową, zaś jony znaku przeciwnego, przyciągane elektrostatycznie tworzą zewnętrzną powłokę jonową.

Pod wpływem prądu elektrycznego micela ulega rozzerwaniu: jądro z jonami zewnętrznymi wędruje do jednej elektrody, swobodnie zaś przeciwny do drugiej.

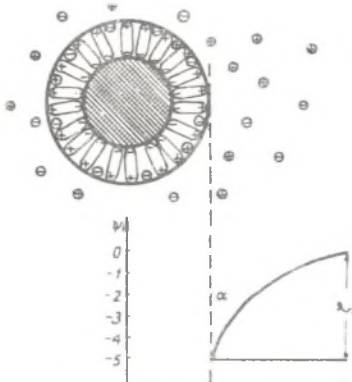
Zjawisko elektroforezy jest procesem dwustronnym.

3. Potencjał elektrokinetyczny. Przed rozerwaniem miceli powstaje podwójna warstwa, którą tworzy cząsteczka koloidalna ze swoim ładunkiem oraz jony warstwy zewnętrznej. Między obu powłokami podwójnej warstwy elektrycznej: adsorbcyjną i ruchomą częścią powłoki dyfuzyjnej powstaje skok potencjału zwany potencjałem elektrokinetycznym. Potencjał elektrokinetyczny powstaje na skutek istnienia podwójnej warstwy elektrycznej a jest spowodowany niesymetrycznym rozłożeniem ładunków dodatnich i ujemnych na granicy dwóch faz. Po próbach teoretycznego ujęcia podwójnej warstwy przez Helmholtza [11] i Goya [12] dopiero Stern [13] podał właściwy obraz podwójnej warstwy i procesów w niej zachodzących (rys. 2).



Rys. 2a i b. Rozkład ładunków i potencjału na granicy faz według Sterna

Na całkowitą międzyfazową różnicę potencjałów elektrycznych składa się spadek potencjałów w warstwie ładunków sztywnie związanych z ciałem tj. różnica potencjałów wnętrza ciała stałego i powierzchni poślizgu oraz po-



Rys. 3. Rola potencjału elektrokinetycznego w zjawiskach elektrokinetycznych

tencjał elektrokinetyczny, czyli różnica potencjału powierzchni poślizgu i wnętrza cieczy (rys. 3). Niezależnie od potencjału elektrokinetycznego występuje jeszcze potencjał międzyfazowy, czyli potencjał Nernsta. Tu należy podkreślić, że w zjawisku elektroforezy decydującą rolę odgrywa potencjał elektrokinetyczny. Elektroforeza zachodzi w roztworach dyspersyjnych, w których na granicy ciała stałego cieczy tworzy się elektryczna warstwa podwójna dająca micelę. W obecności pola elektrycznego micela rozerwana wzdłuż granicy poślizgu powoduje rozdział

ładunków, które wraz z jądrem miceli poruszają się wzdłuż linii sił pola. Prędkość ruchu tych cząsteczek z ładunkiem w polu elektrycznym zależy od ich kształtu i oblicza się ją z porównania siły przeciwnej do siły elektrycznej

$$QE = \eta \frac{v}{d}$$

- $\eta$  - współczynnik lepkości cieczy  
 $d$  - odległość od powierzchni cząsteczki  
 $v$  - prędkość

Korzystając z wzoru Hückela [14] wyrażamy ruchliwość kulistych cząsteczek:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{\epsilon \psi}{6\pi\eta} \quad (2)$$

- $\epsilon$  - stała dielektryczna  
 $\psi$  - potencjał elektrokinetyczny  
 $\eta$  - współczynnik lepkości cieczy

Wzór ten dla cząsteczek małych nie kulistych daje się wyrazić:

$$u = c \cdot \frac{\epsilon \psi}{\eta} \quad (3)$$

- $c$  - oznacza stałą zależną od kształtu, wielkości cząsteczek i położenia ich względem kierunku ruchu.

Ruchliwość dużych cząsteczek kulistych wyraża wzór Smoluchowskiego [15]:

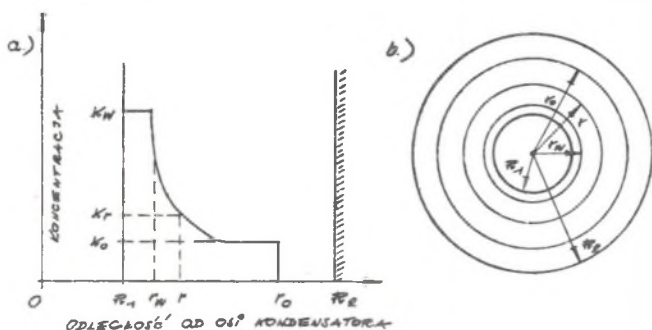
$$u = \frac{\epsilon \psi}{4\pi\eta} \quad (4)$$

Były to wzory przybliżone i dopiero Henry [16] podał ogólny wzór na ruchliwość kulistych cząsteczek o dowolnej wielkości:

$$u = \frac{\epsilon \psi}{4\pi\eta} \cdot f\left(\frac{a}{d}\right) \quad (5)$$

- $a$  - promień krzywizny cząsteczki kulistej  
 $d$  - grubość warstwy dyfuzyjnej

Osadzanie się cienkiej warstwy elektroforetycznej na elektrodzie zależy od wielkości pola elektrycznego, stężenia roztworu, czasu osadzania, rodzaju elektrod i temperatury. Podczas procesu osadzania się warstwy na elektrodzie rozkład stężenia roztworu dyspersyjnego między elektrodami ulega zmianie i daje się przedstawić w sposób schematyczny zgodnie z rys. 4



Rys. 4. Zmiana koncentracji zawiesiny w czasie trwania elektroforezy

4. Do przeprowadzenia elektroforezy dobrze jest wprowadzić układ koncentryczny elektrod, który daje cylindryczny kondensator. Zgodnie z tym natężenie pola elektrycznego między dwoma koncentrycznie ułożonymi okładkami w postaci walców w odległości  $r$  od osi walca (rys. 5)

$$E = \frac{U}{r \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (6)$$

więc na prędkość cząsteczki w danym punkcie z (2), (3), (4) otrzymany

$$v = \frac{\epsilon U^2}{4\pi \eta r \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (7)$$

Celem oznaczenia masy wydzielonej w pewnym czasie na elektrodzie zgodnie z Hillem [17] i Hamakerem [18] można z równania (7) wyznaczyć

$$a = \frac{\epsilon U^2}{4\pi \eta \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (8)$$

a ponieważ

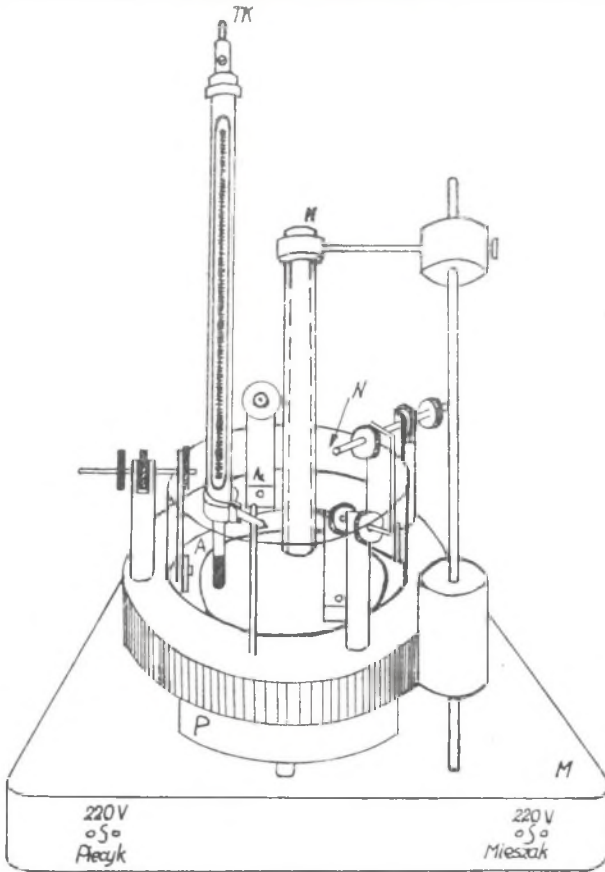
$$v = - \frac{dr}{dt} = \frac{a}{r} \quad (9)$$

po rozwiązaniu równania różniczkowego (9) przy założeniu  $r = r_0$  dla  $t = 0$  wyznacza się  $r$

$$r = (r_0^2 - 2at)^{1/2} \quad (10)$$

Jeśli początkowa koncentracja zawiesiny wynosi  $k_0$  to w czasie  $t$  w odległości  $r$  od osi koncentracja wzrośnie do  $k_r$  z powodu dopływu cząsteczek od powierzchni opisanej promieniem  $r$ , co zapiszemy

$$k_r \cdot r = k_0 \cdot r_0 \quad (11)$$



Rys. 5. Przyrząd do elektroforezy:

N - naczynie szklane, M - mieszak magnetyczny, K - katoda, A, A<sub>1</sub> - anoda  
 TK - termometr kontaktowy, P - płyta grzejna

Niech koncentracja zawiesiny przy elektrodzie  $R_1$  będzie  $k_r$  to z (10) i (11) i przy założeniu, że wszystkie cząsteczki na niej się osadzają, na promień zewnętrzny osadu mamy wzór:

$$r_w = (R_1^2 + 2 \frac{k_o}{k_w} 2 at)^{1/2} \quad (12)$$

zaś masa warstwy osadu:

$$m = k_w (h_w r_w^2 \pi - h R_1^2 \pi) \quad (13)$$

a stąd po podstawieniu na  $r_w$  otrzyma się

$$m = 2 \pi h a k_o \cdot t \quad (14)$$

Masa obliczona na podstawie wzoru (14) jest większa od masy wyznaczonej doświadczalnie np. przez ważenie, gdyż duża część masy opada na dno naczynia pod wpływem sił grawitacyjnych i zmienia się stężenie roztworu i jego rozkład, dlatego wprowadzono współczynnik korekcyjny  $\alpha$ , charakteryzujący prawdopodobieństwo osiągnięcia elektrody przez cząsteczki zawiesiny. Zatem wzór na masę będzie miał postać:

$$m = 2 \pi h a k_o t \alpha \quad (15)$$

Ze względu na to, że to równanie nie uwzględnia wzajemnego oddziaływania na siebie cząsteczek zawiesiny należy wziąć pod uwagę siły krótkiego i dalekiego zasięgu. Energia wzajemnych oddziaływań dopiero po upływie czasu spowoduje to oddziaływanie na odległość  $s_k$  i wtedy energia ruchów Browna wystarcza do przetrzucenia cząsteczki przez barierę potencjału w rejon najmniejszej energii potencjalnej przy  $s = 0$  więc wzrost masy osadu wydzielonego na elektrodzie podczas elektroforezy będzie określony następująco:

$$m = 2 \pi h \cdot k_o a (t - t_o) \alpha \quad (16)$$

i wtedy dla  $t = t_o$   $m = 0$

Po podstawieniu za  $a$  (8) otrzyma się wzór:

$$m = \frac{k_o h \epsilon \psi U (t - t_o)}{2 \pi \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (17)$$

W celu sprawdzenia zgodności wyprowadzonego wzoru (17) z doświadczeniem wyznaczono potencjały elektrokinetyczne dla zawiesin w różnych rozpusz-



czalnikach. Zadanie to przeprowadzono metodą Putiłowej (19) opisaną przez Kazarnowskiego. Okazało się że tak dla ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$ , jak i antyferroelektryka  $\text{PbZrO}_3$ , maksymalny potencjał elektrokinetyczny wykazują te ciała w postaci zawiesiny w acetonie aż + 30 mV. Ze wzoru (17) widzimy, że masa osadzonego proszku elektroforetycznego zależy od stężenia początkowego zawiesiny  $k_0$ , od głębokości znaurzenia elektrody  $h$ , od napięcia  $U$ , od potencjału elektrokinetycznego  $|\varphi|$ , oraz od czasu ( $t_0$ ), po którym rozpoczyna się osadzanie zaś odwrotnie zależy od logarytmu ilorazu promieni krzywizn elektrod  $r$  i od współczynnika lepkości ( $\eta$ ). W tym wzorze odchylenia od wyników eksperymentalnych reprezentuje współczynnik  $\alpha$ , wyrażający stosunek masy osadu wydzielonego na elektrodzie do masy jaka teoretycznie powinna się wydzielić na elektrodzie. Maksymalna wartość tego współczynnika nie przekracza 93%. Dla dużych natężeń pól elektrycznych, dużego stężenia zawiesiny i dużych czasów trwania elektroforezy współczynnik  $\alpha$  staje się coraz mniejszy. Zależy on również od materiału elektrod ich kształtu i od temperatury. Podane wyżej wielkości wraz z obniżką temperatury obniżają wartość  $\alpha$ .

#### 5. Ustalenie parametrów elektroforezy i wnioski

##### a) Dla ferroelektryka $\text{BaTiO}_3$

Po wykonaniu spieku próbki ceramicznej w  $1350^\circ\text{C}$  utworzono proszek, który po umieszczeniu w acetonie 500 mg  $\text{BaTiO}_3$  na 100 ml acetonu jak rospuszczalnika utworzono roztwór dyspersyjny. Elektroforezę przeprowadzono przy napięciu 204 V w czasie 20 minut, w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  przy odległości elektrod 0,8 cm. Celem uniknięcia ścieralności otrzymanej cienkiej warstwy dodawano lepszczą tzn. na  $90 \text{ cm}^3$  acetonu dodawano  $10 \text{ cm}^3$  metakrylamu z zapoczątkowaną polimeryzacją. Jako podłoża cienkich warstw  $\text{BaTiO}_3$  użyto aluminium i otrzymano warstwy nieścieralne grubości  $11,2 \mu$ . Osadzenie fazy rozpuszczonej rozpoczyna się już przy napięciu 60 V, lecz po wykonaniu szeregu prób otrzymano o równej grubości warstwę przy 240 V napięcia między elektrodami, a grubość warstwy jest proporcjonalna do wzrostu przyłożonego napięcia na elektrodach. Również badano wpływ innych parametrów na uzyskanie dobrej, równomiernej i nie ulegającej ścieraniu cienkiej warstwy.

Elektrody służące do osadzania na nich cienkiej warstwy okazały się za wyjątkiem platyny mało przydatne z tego powodu, że albo miały niską temperaturę topnienia jak Al, lub ulegały utlenianiu (np. Ni) w temperaturze, w której spiekano cienką warstwę po osadzeniu jej na podkładzie (np.  $\text{BaTiO}_3$  w  $1350^\circ\text{C}$ )

Odległość elektrod odgrywa dużą rolę przy elektroforezie. Zbyt bliskie położenie elektrod 0,3 mm daje zbyt szybki proces elektroforezy, a warstwa jest porowata i dość gruba. Zaś przy dużych odległościach 2 cm warstwa narasta powoli i nierównomiernie. Najlepsza była odległość 0,8 mm.

O grubości warstwy i jej jakości przy zachowanych innych parametrach decyduje czas osadzania, który przy osadzeniu warstwy  $\text{BaTiO}_3$  jako najlepszy w tych warunkach okazał się  $t = 20$  minut.

Przeprowadzone próby nad uwzględnieniem przy elektroforezie temperatury roztworu dyspersyjnego pozwoliły ustalić dla  $\text{BaTiO}_3$  jako najlepszą temperaturę pokojową  $20^\circ\text{C}$ . Podwyższenie temperatury np. do  $50^\circ\text{C}$  powodowało szybkie parowanie, a otrzymana warstwa stawała się porowatą.

Po otrzymaniu cienkiej warstwy  $\text{BaTiO}_3$  w celu poprawienia ich jakości poddawano je spiekaniu w piecu slitowym w różnych temperaturach przez 10 min. Ta operacja powodowała dobre przyleganie do podłoża metalicznego, zmniejszała porowatość, usuwała ścieralność i wpływała na podwyższenie własności ferroelektrycznych (spiekanie w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$ ).

Celem zbadania własności elektrycznych (pomiar  $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$ ) nanoszono dodatkową elektrodę metaliczną na cienką warstwę bądź drogą termiczną, bądź przez napylanie i zbudowano w ten sposób kondensator, którego pojemność i straty mierzono znanym sposobem. Okazało się, że pojemność cienkiej warstwy zależy od temperatury spiekania - im wyższa temperatura spiekania tym wyższe wartości  $\epsilon$  przy czym, podobnie jak ceramiczne próbki cienkie warstwy wykazują histerezę termiczną. Punkty Curie  $\text{BaTiO}_3$  cienkich warstw elektroforretycznych zawarte są w granicach od  $116-120^\circ\text{C}$  co zależy od temperatury spiekania cienkiej warstwy. Natomiast  $\text{tg}\delta$  dla cienkich warstw jest większy niż dla próbek ceramicznych. Stała dielektryczna cienkich warstw  $\text{BaTiO}_3$  jest mniejsza niż dla próbek ceramicznych i w miarę zmniejszania grubości warstwy, stała dielektryczna rośnie.

#### b) Dla antyferroelektryka $\text{PbZrO}_3$

Po otrzymaniu spieku ceramicznej próbki  $\text{PbZrO}_3$  w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  i umieszczeniu sproszkowanej próbki w acetonie otrzymano roztwór dyspersyjny o ziarnie  $0,0001 \text{ mm}^2$  i poddano ten roztwór elektroforezie. Warunki elektroforezy były zależne od rodzaju i stężenia rozpuszczalnika i po zbadaniu około 20 różnych rozpuszczalników okazało się, że najodpowiedniej - szym był aceton (duża stała dielektryczna) o stężeniu 3-5 g proszku  $\text{PbZrO}_3$  na 100 ml acetonu. Po badaniu różnych rozpuszczalników okazało się że do datek niewielkiej ilości glikolu etylowego do zawiesiny  $\text{PbZrO}_3$  w acetonie zmniejsza jego parowanie i powoduje lepsze osadzanie się proszku na elektrodzie, lecz jest on słabo związany z podłożem. Dopiero dodanie do acetonu nitrocelulozy, jako 4% kolodium powoduje zwiększenie przyczepności do elektrody. Roztwór do elektroforezy  $\text{PbZrO}_3$  przygotowano w składzie: 5g  $\text{PbZrO}_3$  + 100 ml acetonu +  $15 \text{ cm}^3$  glikolu etylowego +  $20 \text{ cm}^3$  4% kolodium. W tej zawieszynie osad powstaje na anodzie, a więc przeciwnie niż w wypadku czystego acetonu. Domieszka różnych substancji adhezyjnych do warstw  $\text{PbZrO}_3$  względnie do warstw zawierających  $\text{PbO}$  i  $\text{ZrO}_2$  obok  $\text{PbZrO}_3$  powoduje silne rozmycie piku  $\epsilon$  zjawisko to tłumaczy Rołow [21] wpływem minimalnych wahań jednorodności składu. Natomiast wzrost zawartości lepiszcza powoduje zmniejszenie stałej dielektrycznej cienkiej warstwy  $\text{PbZrO}_3$ . Tymi badaniami cienkich warstw zajmowali się autorzy prac [22], [24], [25].

Dalej badano wpływ elektrod tj. rodzaju metalu, na którym będą powstawać cienkie warstwy. Najlepiej żądane warunki spełniały elektrody Al i Ag. Jednak ze względu na konieczność obróbki termicznej cienkiej warstwy celem silniejszego związania jej z podłożem i polepszenia jej własności ferroelektrycznych najodpowiedniejsza okazała się elektroda platynowa. Cienką warstwę wyprażano w piecu sylitowym w temperaturze  $900^{\circ}\text{C}$  przez 15 min. Warstwa wtedy kurczy się i zmniejsza się jej porowatość przez co wzrasta/stała dielektryczna. Okazało się że masa osadzonego proszku na elektrodzie jest zależna od czasu trwania elektroforezy i natężenia pola elektrycznego. Osadzanie warstwy elektroforetycznej występuje już przy natężeniu pola elektrycznego  $50\text{ V/cm}$  oraz że przy  $500\text{ V/cm}$  i wyższych natężeniach duża część fazy rozproszony wydziela się na dnie przy elektrodzie. Przy tak silnych polach czas osadzania jest zbyt krótki, a warstwa jest nierównomierna. Dlatego po wielu próbach stosowano dla elektroforezy  $\text{PbZrO}_3$  pole elektryczne  $E = 300\text{ V/cm}$ . Najlepsza warstwa powstawała przy odległości  $15\text{ mm}$ . od elektrody przy napięciu  $450\text{ V}$ . Grubość uzyskiwanych warstw, przy optymalnych warunkach, wynosiła  $1-6\frac{1}{2}\mu$ . Grubość warstwy elektroforetycznej tak w ferroelektrykach jak antyferroelektrykach przy zachowaniu innych parametrów zależy od rozdrobnienia fazy stałej przed wprowadzeniem jej do rozpuszczalnika, a od tego zależy oczywiście wartość stałej dielektrycznej cienkiej warstwy elektroforetycznej wyżej podanych ciał.

Celem zbadania własności elektrycznych cienkiej warstwy  $\text{PbZrO}_3$  ( $\epsilon$  i  $\text{tg}\delta$ ) stwierdzono zgodnie z Kohnem [20] i Koverem [26], że zakłócenia wartości stałej dielektrycznej należy się spodziewać przy grubościach od  $10$  do  $300\text{ \AA}$ , a powyżej  $300\text{ \AA}$  już otrzymane wartości są porównywalne z  $\epsilon$  dla próbek polikrystalicznych ceramicznych, choć są i na tym polu rozbieżności między autorami prac [6] i [22]. Autorzy ci wskazują na to, że stała dielektryczna cienkich warstw ferroelektrycznych maleje z grubością. Nasza praca wskazuje, że w  $\text{PbZrO}_3$  cienkiej warstwie przy tych samych parametrach (za wyjątkiem czasu trwania elektroforezy i przy poprawce na porowatość), stała dielektryczna rośnie skoro grubość maleje. Stała dielektryczna cienkiej warstwy dla większego ziarna  $\text{PbZrO}_3$  jest zawsze większa niż dla warstwy zbudowanej z mniejszego ziarna. Warstwy cieńsze wykazują mniejsze przesunięcie punktu Curie ku wyższym temperaturom w stosunku do punktu Curie próbki ceramicznej ( $233^{\circ}\text{C}$ ).

Celem ostatecznego zamknięcia tematu należy przedstawić co następuje: Cienkie warstwy  $\text{PbZrO}_3$  można otrzymać tak w procesie elektroforezy jak i dielektroforezy. Uzyskiwany osad elektroforetyczny antyferroelektryka  $\text{PbZrO}_3$  wykazuje silną zależność  $\epsilon$  od grubości cienkiej warstwy, czego nie stwierdzono przy cienkich warstwach otrzymanych przez osadzanie zawiesiny tlenków  $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ . Ostatnio zagadnienie zostało zbadane w naszej Katedrze U.Śl. i stanowi osobny obszerny temat, który częściowo był poruszony w pracy [23] podobnie jak poruszono i zbadano wpływ wstępnej polaryzacji proszku  $\text{PbZrO}_3$  na własności cienkiej warstwy [27] i [28].

Wyniki tych badań ilustrują następujące tabele umieszczone w pracy [28]:

- I. Potencjały elektrokinetyczne w odpowiednich zawiesinach.
- II. Zależności porowatości warstwy od warunków procesu technologicznego.
- III. Wpływ substancji adhezyjnych na wartości  $\xi$  cienkich warstw.
- IV. Wpływ wstępnej polaryzacji cząsteczek na wartości masy osadu elektroforetycznego.

#### LITERATURA

- [1] E.W. Bursajan i NP Smirnowa F.T.C, 14 (1962)
- [2] S. Yamanaka E.T.J. Japan 12, 132, (1958)
- [3] C. Surowiak Act.Phys.Pol. XXX 5, 734, (1966)
- [4] Ch.Feldman Rev.Sci.Instr. 26,5,463 (1955)
- [5] C. Weaver And. Phys. 11, 42, 83 (1962)
- [6] E.W. Bursajan i NP Smirnowa F.T.T 5,6, 1675 (1962)
- [7] W.W. Szakmanow i T.W. Spiwak Izw.Ak.Nauk ZSRR, 30, 5 (1966)
- [8] J. Grosskowski, Technika wysokiej próżni PWT W-wa (1955)
- [9] J. Kalisz, Praca doktorska WSP (1968)
- [10] A. Basiński, Chemia fizyczna (praca sb.) PWN W-wa (1963)
- [11] Helmholtz, Ann.Physik 7, 337 (1879)
- [12] G.Goya, Z. für.phys.Chemie 163, 378 (1933)
- [13] O Stern, Zf. für Elektrochem. 30, 508 (1924)
- [14] E. Hückel, Phys. Zf. 25, 49 (1924)
- [15] M. Smoluchowski, Z. Phys.Chem 92, 129 (1918)
- [16] D. Henry, J.Am.Chem.Soc., 997 (1938)
- [17] C.Gr.A.Hill, Trans Faraday Soc 36, 192 (1940)
- [18] HC Hamaker, Trans Faraday Soc 36, 279 (1940)
- [19] DM Kasarnowski, Senietoelektricszeskije Kondensatory, Goseiergoisdat, (1956)
- [20] J. Kohn, Phys Rev 110, 4, 857 (1958)
- [21] B.W. Rożow, F.T.T. 6, 7, 21, 28 (1964)
- [22] A. Moll, Zoanegw. Physik 10, 410 (1960)
- [23] D. Polder, Physica 12, 257, (1946)
- [24] L.D. Stiepin, ŽTF 34, 10, 1742 (1964)
- [25] H.A. Pohl, Appl.Phys. 29, 1182 (1958)
- [26] F. Kover, L'Ondre Electrique 44, 453, (1964)
- [27] S. Glücksman i Z. Surowiak, ZN WSP nr 6 str. 7 (1958)
- [28] S. Glücksman i Z. Surowiak ZN WSP nr 6 str. 187 (1958)

SOME PROPERTIES OF THIN  $\text{PbZrO}_3$  OR  $\text{BaTiO}_3$  LAYERS

## S u m m a r y

The researches proved that electric and mechanic properties of thin electrophoretic  $\text{PbZrO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$  layers depend on the conditions in which they were obtained and especially on splitting up  $\text{PbZrO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$  on the sort of adhesive element used, on the shape of electrodes, on the dispersion phase and the introductory polarization of the grains of  $\text{PbZrO}_3$  or of  $\text{BaTiO}_3$ .

The dielectric constant of a thin layer grows as well as thickness of the grains of  $\text{PbZrO}_3$  or of  $\text{BaTiO}_3$ , but it becomes smaller with the growth of adhesive substance in the layer. On the other hand this adhesive substance causes that dielectric losses in a thin  $\text{PbZrO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$  layer are smaller. After the initial polarization of  $\text{PbZrO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$  and before introducing it into the dispersion phase, a phenomenon of dielectrophoresis may be obtained in weak electric spaces. A characteristic feature of the dielectric constant obtained in such a way is a process of faster growing old. A strong dependence between the dielectric constant and thickness of a layer was found. That dependence is characteristic exclusively of thin ferro and antiferroelectric layers. The process of sediment of thin  $\text{PbZrO}_3$  or  $\text{BaTiO}_3$  layers was made according to the theory of electrophoretic and dielectrophoretic phenomena.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ  $\text{PbZrO}_3$  ИЛИ  $\text{BaTiO}_3$ 

## Р е з ю м е

Проведенные исследования доказали, что электрические и механические свойства электрофоретических тонких слоев  $\text{PbZrO}_3$  или  $\text{BaTiO}_3$  зависят от условий, в каких они образовались а в особенности раздробления, от сорта примененной клеящей породы, от формы электрод, вида раздробленности и предварительной поляризации порошка  $\text{PbZrO}_3$  или  $\text{BaTiO}_3$ .

Значение постоянной диэлектрической тонкого слоя растет вместе с толщиной зерна порошка а уменьшается с ростом содержания клеящей породы в слое. Добавление клеящей породы уменьшает диэлектрические потери в тонком слое  $\text{PbZrO}_3$  или  $\text{BaTiO}_3$ .

После предварительной поляризации до введения порошка в фазу раздробленности можно получить явление диэлектрофореза в постоянных электрических полях. Постоянная диэлектрическая тонкого слоя, полученного из такого порошка характеризуется быстрым процессом старения. Констатировано тоже сильную зависимость между значением постоянной диэлектрической а толщиной слоя что является характерной чертой только для тонких ферро- и антиферроэлектрических слоев.