

# **Einsatz kombinatorischer Hochdurchsatz-Methoden zur Entwicklung bleifreier Piezokeramiken**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**  
der Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

**genehmigte  
Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Sandrine Baudry  
aus Toulon – Frankreich

Tag der mündlichen Prüfung:  
Hauptreferent:  
Korreferent:

20. Dezember 2010  
Prof. Dr. rer. nat. M. J. Hoffmann  
Prof. Dr. Dipl.-Ing. M. Kamlah



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes „bleifreie Piezokeramiken für die Aktorik“ („DelLead“, Förderkennzeichen 03X4002) in der Abteilung CR/ARM der Zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH in Gerlingen-Schillerhöhe sowie am Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. J. Hoffmann für seine stete Unterstützung und die wertvollen Anregungen und Diskussionen während der Erstellung dieser Arbeit. Für die Übernahme des Korreferats möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Kamlah vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Materialforschung II, danken.

Ich bedanke mich bei allen, die diese Arbeit ermöglicht und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Ich danke Frau Dr. F. Lindner, Herrn Dr. G. Schneider, Herrn G. Lindemann und G. Hejtmann für ihre Unterstützung innerhalb der Abteilung und des Piezo-Teams. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Abteilungen CR/ARM, CR/ARA, CR/ARC, CR/ART, PA/PJ-BLS, ATMO und des Werkstatt-Teams der Robert Bosch GmbH für die gute Arbeitsatmosphäre, die stete Diskussionsbereitschaft, die tatkräftige Hilfe bei der Konzeption und dem Aufbau der Anlagen, sowie bei der Durchführung der Versuche. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn M. Günther und Herrn Dr. T. Brinz für ihre konstruktiven Beiträge und ihre große Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein weiterer Dank gilt den Projektpartnern des BMBF-Projektes „DelLead“.

Bei Frau Dr. S. Wagner und Herrn Dr. H. Kungl vom KIT möchte ich mich insbesondere für die Diskussion über bleihaltige und bleifreie Piezokeramiken bedanken.

Schließlich bedanke ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern, bei meiner Schwester Isabelle und bei meinem Lebensgefährten Sebastian für ihre moralische Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1. Herausforderung und Vorgehensweise .....	3
2.2. Kombinatorik und Hochdurchsatz-Experimente .....	7
2.2.1. Begriffe, Definitionen und Zielsetzung .....	7
2.2.2. CHTE in Materialforschung.....	9
2.2.3. Anforderungen an die CHTE-Prozesse.....	11
2.3. Piezokeramiken und Ferroelektrika .....	17
2.3.1. Wichtige Begriffe und Definitionen .....	17
2.3.2. Morphotrope Phasengrenze (MPB) und PZT-Phasendiagramm .....	19
2.3.3. Eigenschaften von Piezo- und Ferroelektrika.....	20
2.3.4. Aspekte der Prozessierung.....	24
2.3.4.1. Synthese.....	24
2.3.4.2. Einflussfaktoren und Wirkzusammenhänge.....	24
2.4. Bleifreie Piezokeramiken.....	29
2.4.1. Stand der Technik und Literaturübersicht.....	29
2.4.2. Das KNN-System.....	31
2.4.3. Strategien für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken.....	34
<b>3. Experimentelle Vorgehensweise und Methoden</b>	<b>36</b>
3.1. Materialien.....	36
3.1.1. Rohstoffe und Randsysteme.....	36
3.1.2. Referenzmaterialien und Referenzproben.....	37
3.2. Konventionelle Prozesse.....	38
3.2.1. Pulversynthese und Probenpräparation.....	38
3.2.2. Charakterisierungsmethoden.....	39
3.2.3. Elektrische und elektromechanische Charakterisierung.....	40
3.3. Suspensionsverfahren.....	42
3.4. Technologische Evaluierung der Prozessschritte.....	43
<b>4. Aufbau und Evaluierung einer geeigneten CHTE Methodik</b>	<b>44</b>
4.1. Anforderung an die CHTE-Methodik.....	44
4.2. Kombinatorische und Hochdurchsatz-Synthese.....	47

4.2.1. Reaktionssinterung.....	47
4.2.1.1. Ergebnisse mit PZT-SKN Referenzzusammensetzung.....	47
4.2.1.2. Ergebnisse mit KNN-Referenzzusammensetzungen.....	50
4.2.1.3. Bewertung.....	54
4.2.2. Verfahrensentwicklung.....	55
4.2.2.1. Vorgehensweise.....	55
4.2.2.2. Rohstoffkonditionierung.....	56
4.2.2.3. Dosieren.....	59
4.2.2.4. Mischen.....	61
4.2.2.5. Formgebung.....	66
4.2.2.6. Entscheidung für das CHTE-Syntheseverfahren.....	69
4.2.3. Synthese-Workflow und Automatisierungskonzept.....	69
4.3. Hochdurchsatz-Charakterisierung.....	73
4.3.1. Blackbox-Konzept.....	73
4.3.2. Bewertung der Synthese.....	74
4.3.3. Strukturinformationen.....	74
4.3.4. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften.....	76
4.3.4.1. Vorgehensweise.....	76
4.3.4.2. Erkennung von Musterverhalten und Messfehlern.....	77
4.3.4.3. Auswertungsmethodik.....	78
4.3.4.4. Hierarchie und Entscheidungswege.....	82
4.3.4.5. Fazit.....	84
4.3.5. Automatisierung.....	84
4.4. Infrastruktur und Datenmanagement.....	86
4.4.1. Gesamte Infrastruktur.....	86
4.4.2. Datenmanagement und Datamining.....	87
4.5. Nachweis mit PZT- und KNN- Referenzsystemen.....	91
4.5.1. Nachweis mit PZT-Referenzsystem.....	91
4.5.1.1. Vorgehensweise.....	91
4.5.1.2. Ergebnisse.....	92
4.5.1.3. Bewertung.....	97
4.5.2. Nachweis mit KNN-Referenzsystem.....	98
4.5.2.1. Vorgehensweise.....	98
4.5.2.2. Ergebnisse.....	99
4.5.2.3. Bewertung.....	107
4.5.3. Fazit.....	108

<b>5. Bleifreie kombinatorische Materialentwicklung</b>	<b>109</b>
5.1. Vorgehensweise.....	109
5.2. Orientierungsversuche am Multikomponentensystem (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O <sub>3</sub> .....	111
5.2.1. Sinterverhalten und Stabilität.....	111
5.2.2. Phasenbildung.....	113
5.2.3. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften.....	115
5.2.4. Bewertung der Ergebnisse aus den Orientierungsversuchen.....	119
5.3. Untersuchungen an Fokusbibliotheken.....	122
5.3.1. Sinterverhalten und Stabilität.....	122
5.3.2. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften.....	123
5.3.3. Bewertung der Ergebnisse aus den Fokusbibliotheken.....	127
5.4. Optimierungsversuche.....	128
5.4.1. Sinterverhalten.....	128
5.4.2. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften.....	129
5.4.3. Bewertung der Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen.....	133
5.5. Zusammenfassende Diskussion.....	135
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>

## Literaturverzeichnis

## Anhang A: Rohstoffe und Materialien

## Anhang B: Ergebnisse zu Röntgenuntersuchungen



# 1. Einleitung

Funktionskeramiken werden heutzutage in zahlreichen Bauteilen und Anwendungen eingesetzt. Piezoelektrische Keramiken, insbesondere auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT), sind aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften die zurzeit bedeutendste Materialklasse unter den aktiven Werkstoffen. Sie sind in zahlreichen sensorischen und aktorischen Anwendungen wie beispielsweise Ultraschallwandlern, Zündern, Klopfensensoren und Vielschichtaktoren zu finden [Uch93]. Durch den Einsatz von Piezokeramik im Diesel-Common-Rail-Injektor lässt sich die motorische Verbrennung hinsichtlich Kraftstoffverbrauchs, Schadstoffausstoßes und Geräusches optimieren [Kro05]. Die erforderlichen Spezifikationen können derzeit nur mit bleihaltigen Verbindungen erreicht werden.

Das in PZT Keramiken enthaltene Blei-Element ist toxisch. Wegen der zunehmenden Bedeutung des produktbezogenen Umweltschutzes sind bleihaltige Werkstoffe mittel- bis langfristig zu vermeiden. Die EU-Richtlinien ELV-2000/53/EG (End of Life Vehicles) für Kraftfahrzeuge und RoHS-2002/95/EC (Restriction of Hazardous Substances) für elektrische und elektronische Bauteile tolerieren nur ausnahmsweise den Einsatz des Schwermetalls Blei in Erzeugnissen, bis Ersatzlösungen vorhanden sind [Elv09], [Roh09]. Diese Sondergenehmigung wird im vierjährigen Rhythmus überprüft. Bisher weisen bleifreie Piezokeramiken schlechtere Funktionseigenschaften gegenüber bleihaltigen Systemen auf. Die Entwicklung von bleifreien Piezokeramiken mit kommerziell verwertbaren Leistungsparametern, insbesondere für aktorische Anwendungen, ist deshalb aktuell ein weltweites Forschungsgebiet und ist Bestandteil der Roadmap 2015-2020 der Deutschen Keramischen Gesellschaft (DKG) [dkg08].

Die funktionalen Eigenschaften von piezokeramischen Stoffsystemen sind das Resultat komplexer Wechselwirkungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur, Kristallphasen, Defektstellen, Dotierungen und Grenzflächen. Auf der Suche nach neuen Verbindungen können bis zu 60 chemische Elemente in Frage kommen, die für Multinäre-Stoffsysteme sowie Dotierungen geeignet sind. Allein aus der Kombination dieser 60 Elemente ergeben sich 34000 Ternären, ohne Betrachtung von Variationen der Mengenverhältnisse oder der Prozessparameter. Der gesamte Raum möglicher Multielement-Verbindungen hinsichtlich piezoelektrischer Materialeigenschaften ist noch lange nicht erschlossen. Die Entwicklung von Materialien nach der konventionellen Misch-Oxiden-Route erfordert einen sehr großen Aufwand und breite Suchfelder. Um die Materialentwicklung zu beschleunigen und die Chancen eines Treffers zu erhöhen, bietet sich der Einsatz kombinatorischer und Hochdurchsatz-Methoden (CHTE) an. Solche Methoden wurden Anfang der

neunziger Jahre erstmals in der Pharmaindustrie und in der organischen Chemie verwendet. In den letzten Jahren finden diese Methoden auch innerhalb der Materialforschung verstärkte Anwendung [Tak05]. Durch systematische, automatisierte, parallelisierte und vereinfachte Synthese- und Charakterisierungsverfahren lassen sich Entwicklungszeiten signifikant verkürzen. Breite Materialscreenings können durchgeführt werden und der Probendurchsatz ist gegenüber sequentiellen und konventionellen Entwicklungstechniken um ein Vielfaches gesteigert.

Ziel dieser Arbeit ist eine beschleunigte Materialentwicklung bleifreier Piezokeramiken unter Verwendung kombinatorischer und Hochdurchsatz- Methoden. Die zu entwickelnden Keramiken sollten Dehnungswerte über 200pm/V bei 2kV/mm und eine Curie Temperatur über 150°C aufweisen.

Die Arbeit beinhaltet folgende Schwerpunkte:

- Untersuchung und anwendungsnahe Entwicklung geeigneter kombinatorischer und Hochdurchsatz-Prozesse und -Methoden für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken für aktorische Anwendungen.
- Konzeption, Aufbau und Etablierung der automatisierten Herstellungs- und Charakterisierungsverfahren
- Nachweis der prinzipiellen Eignung der Methodik anhand von bleihaltigen und bleifreien Referenzsystemen.
- Einsatz der Methodik bei der Suche nach bleifreien piezoelektrischen Keramiken für aktorische Anwendungen.

Dafür wurde eine CHTE-Methodik basierend auf oxidischen Materialien konzipiert, aufgebaut und für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken eingesetzt. Aus ausgewählten Zusammensetzungen wurden Materialien sowohl durch CHTE-Synthese als auch konventionell hergestellt, und deren Eigenschaften miteinander verglichen. Chancen und Risiken einer solchen Methodik wurden im Vergleich zu konventionellen Methoden evaluiert. Zusätzlich wurde die Methodik während des Projektes abhängig von neuen Ergebnissen und neuen Fragestellungen angepasst.

Im folgenden Kapitel dieser Arbeit werden Grundlagen und der Stand der Technik zu:

- Kombinatorik und Hochdurchsatz-Materialentwicklung,
- Piezokeramiken und Ferroelektrika,
- und bleifreien Piezokeramiken

zusammengefasst.

Im dritten Kapitel werden die experimentelle Vorgehensweise und die angewendeten Methoden vorgestellt.

In Kapitel 4 ist die entwickelte CHTE-Methodik für die Synthese und die Charakterisierung der Materialien dargestellt. Die Aussagekraft der Methodik wurde anhand von Referenzmaterialien überprüft und bewertet.

Im fünften Kapitel werden die aus der CHTE-Methodik im Alkaliniobat-Multinärsystem erzeugten Ergebnisse beispielhaft vorgestellt und mit Erkenntnissen aus der Literatur verglichen.

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

## 2. Grundlagen und Stand der Technik

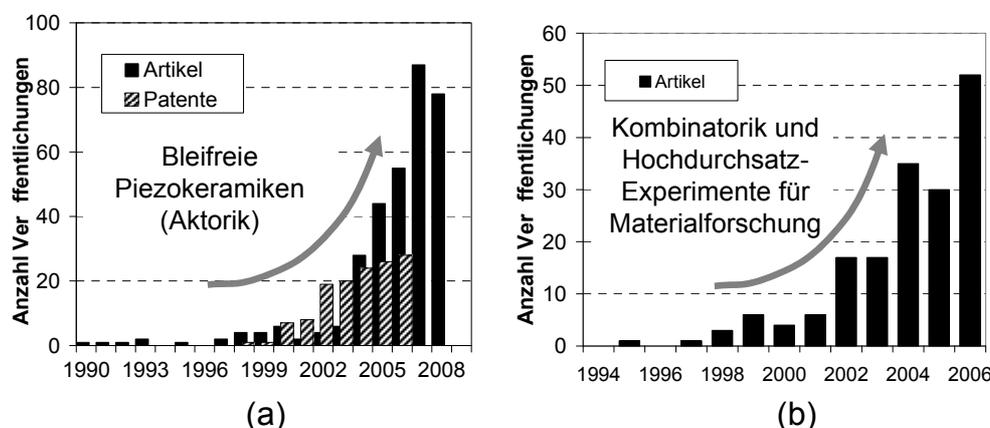
In diesem Kapitel werden die Grundlagen und der Stand der Technik zu kombinatorischen und Hochdurchsatz-Methoden, sowie zu bleihaltigen und bleifreien Piezokeramiken zusammengefasst.

### 2.1. Herausforderung und Vorgehensweise

Kombinatorische Materialforschung und bleifreie Piezokeramiken sind strategische Themen [Koi02], [Ami02], [Res99], und sind in Europa in der Dechema-Roadmap 2007-2015 [Dec06] und der DKG-Roadmap 2015-2020 [dkg08] enthalten.

Die Anwendung dieser Methoden ermöglicht eine beschleunigte Materialentwicklung, wie es im folgenden Beispiel deutlich wird. Auf der Suche nach neuen Verbindungen und Materialien würden sich schon aus allein zehn chemischen Elementen mit 10% Auflösung und ohne Prozessvariation 8415 mögliche binäre und ternäre Kombinationen ergeben. Das ist mit konventionellen Methoden nicht zu erreichen. Deswegen bieten sich kombinatorische und Hochdurchsatz-Experimente (CHTE) für die beschleunigte Entwicklung bleifreier Piezokeramiken an.

Abbildung 2.1 zeigt den Anstieg der Veröffentlichungen und Patente in den letzten Jahren zu diesen beiden Themen. Dieser Anstieg zeigt ein wachsendes Interesse und eine hohe Dynamik. Deutet dies sogar auf einen möglichen Durchbruch bei diesen Themen in naher Zukunft hin? Verspricht CHTE für bleifreie Piezokeramiken eine erhöhte Erfolgschance? Die vorliegende Arbeit soll hierzu eine Einschätzung geben.



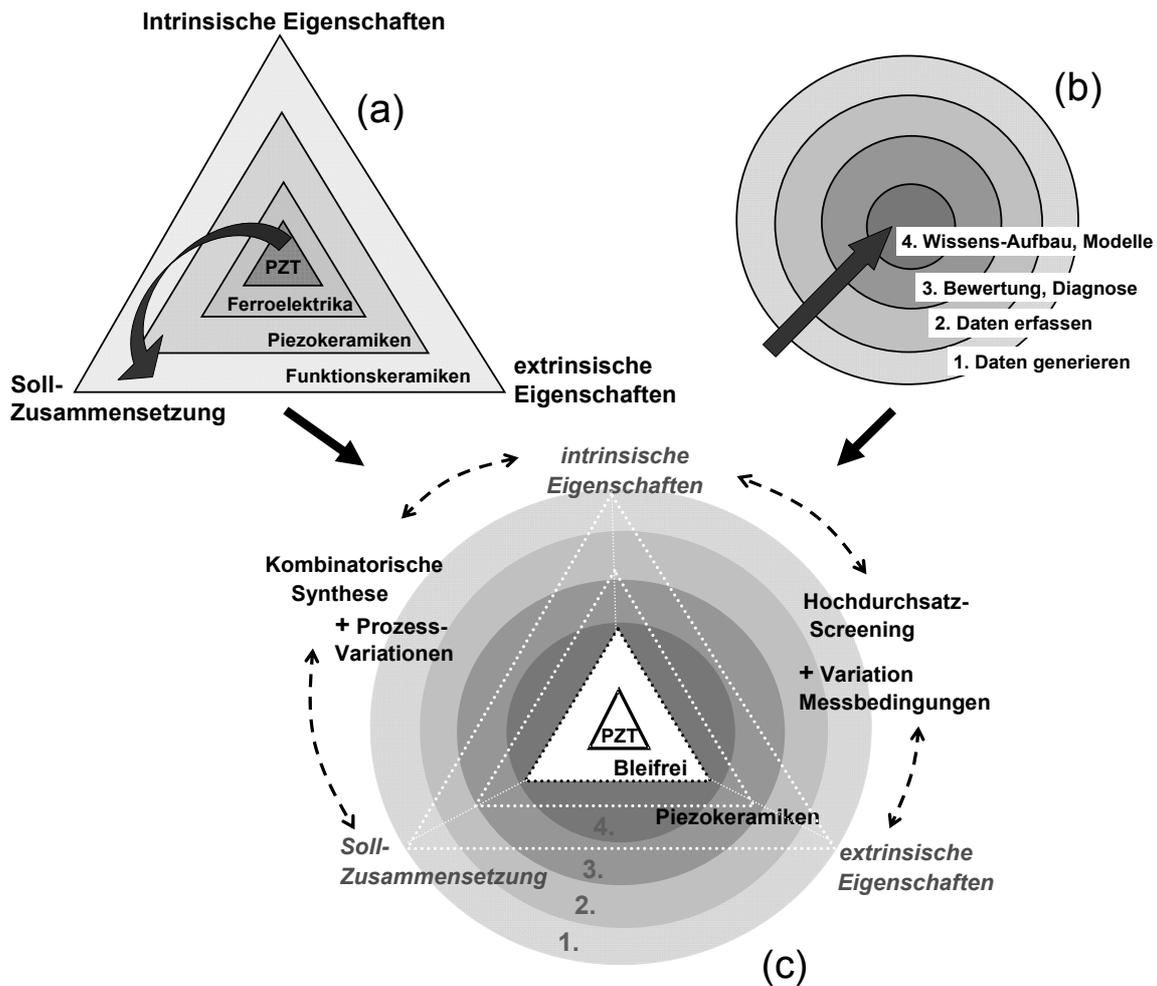
**Abb. 2.1:** Anzahl der Veröffentlichungen pro Jahr für die Themen „bleifreie Piezokeramiken für Aktorik“ (a) und „Kombinatorik und Hochdurchsatz-Experimente für Materialforschung“ (außer Katalyse) aus den INSPEC- und TEMA-Datenbanken. Letzter Stand: Dez.2008 (Bleifrei), Dez. 2006 (Kombinatorik).

Als die kombinatorische Materialforschung in der Mitte der neunziger Jahre startete, löste das im wissenschaftlichen Umfeld sowohl große Begeisterung als große Skepsis aus [Ami02]. Schlögl stellte sogar provokativ in Frage, ob CHTE ein neuer wissenschaftlicher Ansatz oder „des Kaisers neue Kleider“ sind. Er warnte vor einer unvollständigen Erörterung [Sch98]. Im Gegensatz zu ihrem ursprünglichen Ansatz in der Pharma-Industrie ist die kombinatorische und Hochdurchsatz-Experimentierung in der Materialforschung mit folgenden Problemfeldern bzw. Risiken konfrontiert, wie in [Sch98] und [Caw03] vorgestellt:

- Der kombinatorische Ansatz verlangt a priori Vorstellungen und Hypothesen zur Struktur-Wirkungs-Beziehung. Oft existieren in neuen Stoffsystemen jedoch keine oder nur wenige solcher gesicherten und verifizierten Hypothesen. Infolgedessen ist eine Konfrontation mit herkömmlich verifizierten Ergebnissen und der Theorie zwingend erforderlich.
- Durch den kombinatorischen Prozess sind definierte Synthesebausteine und Synthesestrategien vorgegeben, die nur partiell die Möglichkeiten und die Komplexität der herkömmlichen Festkörperreaktionen widerspiegeln.
- In der Chemie sowie in der Pharmazie sind die Materialeigenschaften hauptsächlich von den molekularen Eigenschaften bestimmt. Im Gegensatz dazu ist der Zusammenhang zwischen dem Stoff und seinen Eigenschaften in Festkörpern schwieriger zu beschreiben und oft nicht eindeutig definiert. Zum Beispiel können in Keramiken Defekte, Wechselwirkung mit Trägermaterial oder Atmosphäre, Oberflächen-Effekte sowie Partikelgröße erhebliche Einflüsse auf die Eigenschaften haben. Die Übertragung der Ergebnisse auf konventionelle und Upscaling-Versuche kann zu Problemen und Abweichungen führen.
- Zusätzlich ist der Parameterraum der Testexperimente so breit auszuwählen, dass die optimale Leistungsfähigkeit des jeweiligen Stoffs getestet werden kann. Tatsächlich können unterschiedliche Materialien deutlich unterschiedliche Testbedingungen benötigen (z.B. elektrische Ansteuerung), um ihre beste Leistung zu erbringen. Nur dann sind ein Vergleich und eine Bewertung der Materialien untereinander möglich.

Nur wenn die oben genannten Punkte im CHTE- Prozess kritisch betrachtet werden, eröffnet die kombinatorische Materialforschung Chancen und Wege zu entscheidenden Erkenntnissen und zu einer beschleunigten Vorauswahl interessanter Stoffe. Auf keinen Fall ersetzt sie den konventionellen Prozess [Mai99].

Abbildung 2.2 stellt zusammenfassend die Wirkzusammenhänge in Materialentwicklung dar und veranschaulicht die Herausforderungen für den Aufbau einer CHTE-gestützten Methodik.



**Abb. 2.2:** Abbildung der Vorgehensweise und der Anforderungen für die Entwicklung einer CHTE-Methodik. (a): Wirkzusammenhänge in Materialentwicklung mit Hierarchie in Materialfamilien am Beispiel von PZT. (b): unterschiedliche Niveaus des Informationsflusses in Materialentwicklung. (c): Verknüpfung von (a) und (b) zur Entwicklung einer anwendungsorientierten CHTE-Methodik basierend auf oxidischen Rohstoffen.

Bei Piezokeramiken wie bei Funktionsmaterialien resultieren die gemessenen Eigenschaften nicht nur aus der theoretisch berechneten Zusammensetzung, sondern hängen stark von deren intrinsischen und extrinsischen Eigenschaften ab. Unter intrinsischen Eigenschaften versteht man z.B. reale Zusammensetzung, Kristallstruktur, Mikrostruktur, Porosität, Dichte, Korngrenze, Anwesenheit von Fremdphase. Extrinsische Eigenschaften sind von externen Bedingungen und Messparametern abhängig (wie z.B. elektrisches Feld, Alterung der Probe). Die Dreiecke in Abbildung 2.2.a symbolisieren diese Wirkzusammenhänge. Die reale Antwort des Materials unterscheidet sich dann von der zu erwartenden idealen Antwort und wird durch die Herstell- und Charakterisierungsprozesse beeinflusst. Oft sind die genauen Zusammenhänge bei neuen Materialien (z.B. neue bleifreie Piezokeramiken) nicht bekannt. Dann helfen schon als erste Ansätze Erkenntnisse und Erfahrungen aus bekannten spezifischen Systemen (z.B. PZT) oder aus übergeordneten Materialfamilien (z.B. Piezokeramiken, Funktionskeramiken).

Abb. 2.2.b symbolisiert als Zielscheibe unterschiedliche Niveaus des Informationsflusses in der Materialentwicklung. Im ersten Schritt werden Daten generiert, die im zweiten Schritt erfasst werden müssen. Diese Daten sind aber noch keine brauchbaren Informationen. Es erfolgt dann eine Bewertung dieser Daten auf der anschließend Modelle aufgebaut werden können. Beim Aufbau eines gesamten Hochdurchsatz-Workflow wird eine sehr große Menge an Daten produziert. Deswegen ist es wichtig, die richtigen Parameter und Denkmuster rechtzeitig zu identifizieren und in der Methodik zu implementieren.

Auf der Verknüpfung von 2.2.a und 2.2.b bauen sich konventionelle und CHTE-Methodik auf. CHTE-Methodik unterscheidet sich dadurch von konventionellen Methoden, dass die Methodik vereinfacht, beschleunigt, automatisiert und parallelisiert abläuft. Im Gegensatz zu konventionellen Prozessen können in CHTE nicht alle Informationen in ihrer Komplexität erfasst werden. Abbildung 2.2.c zeigt wie eine CHTE wirkt und welche Zusammenhänge erfasst werden können.

- Durch kombinatorische Synthese ist es durchaus möglich, einen anderen Einfluss auf die intrinsischen und extrinsischen Eigenschaften im Vergleich zum konventionellen Prozess zu bekommen.
- Durch Hochdurchsatz-Charakterisierungsexperimente sollen zumindest teilweise intrinsische und extrinsische Eigenschaften evaluiert werden. Die Vollständigkeit und Komplexität der Untersuchungen lassen sich in unterschiedliche Screeningsniveaus gliedern.
- Durch systematische Variationen im Herstellprozess, die wiederum intrinsische und extrinsische Eigenschaften beeinflussen, lassen sich Rückschlüsse über Wirkzusammenhänge erzielen.
- Zur Auswertung der Daten sind spezielle Techniken, wie z.B. Datamining, Datenmanagement, Datenvisualisierung, statistische Bewertung bis zu künstlicher Intelligenz mit Computer-gestützter Auswertung erforderlich.

Voraussetzung im Rahmen dieser Arbeit war die Entwicklung einer pragmatischen und anwendungsorientierten CHTE-Methodik basierend auf oxidischen Rohstoffen nah an der konventionellen Mischoxid-Synthese. Die Charakterisierung soll, sofern möglich, eine Aussage über aktorische Eigenschaften und insbesondere über das Dehnungspotential ergeben.

Auf Basis vorliegender Literatur werden folgende Punkte bearbeitet:

- Evaluation von kombinatorischen und Hochdurchsatz-Ansätzen für Funktionsmaterialien und insbesondere Keramiken.
- Zusammenfassung wichtiger Erkenntnisse und Erfahrungen im Bereich der Piezokeramiken und insbesondere am Beispiel des bekannten bleihaltigen PZT Systems.
- Identifikation wichtiger Ergebnisse und Entwicklungsrichtungen für bleifreie Piezokeramiken zur Ableitung erster Erfahrungen mit bleifreien Piezokeramiken und Vergleiche mit PZT.

Detaillierte Überblicke befinden sich in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels.

## 2.2. Kombinatorik und Hochdurchsatz-Experimente

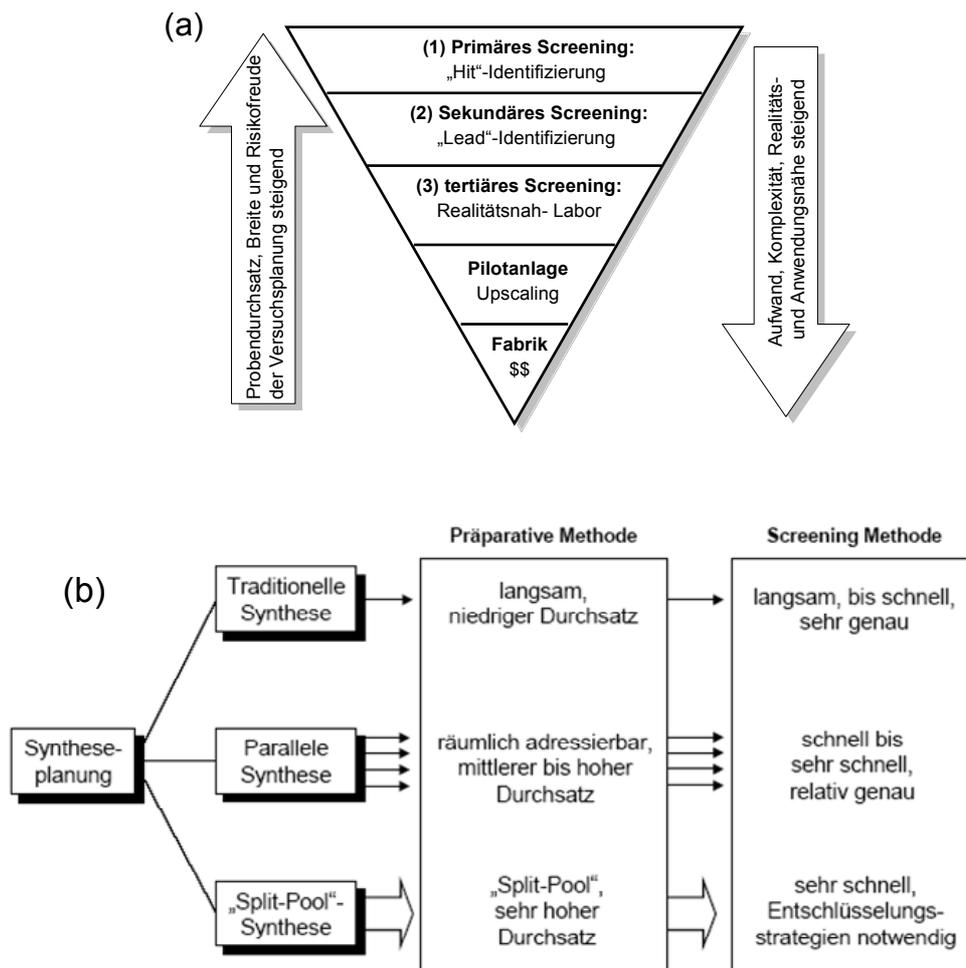
In diesem Abschnitt geht es um kombinatorische und Hochdurchsatz-Experimente in der Materialforschung. Ausführliche Beschreibungen und Beispiele sind in Werken von Potyrailo [Pot03], [Pot07], Cawse [caw03] und Xiang [Xia03] zu finden.

### 2.2.1. Begriffe, Definitionen und Zielsetzung

Die *Kombinatorik* ist in erster Linie ein Bereich der Mathematik, in dem Abzählvorgänge und Kombinationen systematisch erfasst werden und Erscheinungswahrscheinlichkeit von definierten Eigenschaften in einer Menge von Objekten berechnet werden [Cha85]. Der Begriff „*kombinatorische Materialentwicklung*“ verkoppelt eine Strategie bei der breite Bereiche von Verbindungen und Parametern systematisch, parallel und stark beschleunigt untersucht und bewertet werden [Pot03]. Dafür sind Hochdurchsatz-Synthese und Hochdurchsatz-Charakterisierung mit vereinfachten, miniaturisierten, parallelisierten und automatisierten Schritten notwendig. Cawse [Caw03] verknüpfte die kombinatorischen und Hochdurchsatz-Ansätze in dem Begriff CHTE (*combinatorial and high throughput experimentation / kombinatorische und Hochdurchsatz-Experimente*).

In der CHTE-Methodik werden mehrere Verbindungen mit systematischen Variationen gleichzeitig in sogenannten „*Material-Bibliotheken*“ verarbeitet. Diese Bibliotheken bestehen aus räumlich adressierbaren Komponenten. Die CHTE-Methodik ist in unterschiedlichen *Screening*-Niveaus hierarchisch untergliedert (Abb. 2.3 (a)) [Jan99]. Beim *primärem Screening* (1) werden breite Bereiche von Verbindungen und Parametern untersucht. Ziel ist es „*Hits*“ Komponenten zu identifizieren. Ein „*Hit*“ ist ein Element einer Bibliothek, das bestimmte definierte Werte überschreitet. Das primäre Screening sollte sehr schnell die Charakterisierung einer großen Anzahl von Proben ermöglichen, um eine repräsentative Vorauswahl potentieller Materialien zu identifizieren. Die Messwerte sind qualitativ bis semiquantitativ und noch nicht voll statistisch abgesichert. Die Information sollte auf das Minimum reduziert sein. Im *sekundären Screening* (2) werden die Ergebnisse aus den „*Hits*“-Bereichen des primären Screenings verfeinert und optimiert. Eine ausführlichere aber zeit- und kostenintensivere Analyse findet statt. Ziel ist es, aus den Hits des primären Screenings eingegrenzte, favorisierte Bereiche von Zusammensetzungen („*Lead*“) zu identifizieren. In einem *tertiären Screening* (3) werden diese „*Leads*“-Verbindungen unter möglichst realen Bedingungen synthetisiert und charakterisiert. Weitere Optimierungen im Material und im Prozess werden im *tertiären Screening* durchgeführt. In weiteren höheren Screeningniveaus finden Anpassungen hinsichtlich der Fertigungsprozesse statt. Die prozessierte Informationsmenge pro Probe ist umgekehrt proportioniert zum Durchsatz.

In Abbildung 2.3 (b) sind die unterschiedlichen Herangehensweisen für präparative und Screening-Methoden dargestellt.



**Abb. 2.3:** Hierarchie der Screeningniveaus (a) und Herangehensweise (b) für kombinatorische und Hochdurchsatz- Synthese und Charakterisierung nach [Jan99].

Bei der traditionellen Synthese werden die Verbindungen sequentiell synthetisiert. Umfangreiche Charakterisierungen werden unter realen Bedingungen systematisch durchgeführt. Ergebnisse aus der Synthese ( $n$ ) fließen in die Planung der Synthese ( $n+1$ ) ein. Dadurch ist der Durchsatz beschränkt. Dafür sind die gewonnenen Datensätze genauer und realitätstreu.

Die „Split-und-pool“-Synthese ist im Gegensatz dazu schneller und hat somit einen höheren Durchsatz. Die Ausgangskomponenten werden durch eine Reihe von Reaktionen und Schritten wie Aufteilen (Splitting), Zumischen und Dividieren hergestellt [Pot07]. Diese Methode wurde bisher eher in der Chemie- und Pharma-Industrie und seltener in der Materialforschung verwendet. Hulliger und Klein benutzten diesen Weg ebenfalls für die Entwicklung magnetischer und supraleitender Materialien [Hul04] und für oxidische Katalysatoren [Kle03]. Hierher wurden  $10^3$  bis  $10^8$  Komponenten pro Bibliothek hergestellt. In [Hul04] wurden multiphasige magnetische Partikel in Zufallsmischungen hergestellt und durch „magnetische Chromatographie“, abhängig von der Stärke ihrer Magnetisierung, getrennt. In [Kle03] wurde die gesamte Aktivität von den in unterschiedlichen Mikroreaktoren hergestellten Mischungen, die wiederum mehrere oxidische Komponenten beinhalten, bewertet. Rückschlüsse über aktive Zusammensetzungen erfolgen durch Analytik und „Post“-Identifikation. Die Auswertung einer großen Anzahl an Verbindungen erfolgt

gesamtheitlich, was allerdings die Trennung der Informationen erschwert. Oft sind aufwendige Strategien zur Entschlüsselung der Ergebnisse notwendig.

Mit paralleler Synthese und Screenings werden mittlerer bis hoher Durchsatz erreicht. Parallele Synthese wird häufig in der Materialforschung verwendet. Hier spielen Automatisierung, Parallelisierung und hierarchisierte Hochdurchsatz-Screeningverfahren eine Schlüsselrolle.

### 2.2.2. CHTE in Materialforschung

In der Materialforschung werden innovative Ideen für höhere Erfolgsraten, sowie verkürzte Vorlauf- und Entwicklungszeiten für immer komplexer werdende Produkte gefordert. CHTE bietet die Chance breite Bereiche in kurzer Zeit zu untersuchen und so neue Wege zu identifizieren.

Vorreiter für CHTE in Materialforschung war in den siebzigen Jahren Hanak. Er stellte eine Beschleunigung durch fünf Schritte vor [Han70], was die Grundbasis für die Hochdurchsatzmaterialentwicklung bildet:

- Parallele Synthese von kleinen Mengen
- Parallele Prozessierung mit systematischen Prozessvariationen
- Gleichzeitige Screenings unter vergleichbaren Bedingungen mit automatisierten Messverfahren
- Strukturierte Datenverarbeitung mit Verknüpfung der Informationen über Zusammensetzung, Struktureigenschaften und Messergebnisse
- Interpretation der Ergebnisse durch statistische und rechnergestützte Auswertung.

Diese Vorgehensweise wurde erfolgreich in Photovoltaik und Supraleitern angewendet [Han04]. CHTE-Methoden fanden aber erst Anfang der neunziger Jahre in der Pharma- und Chemie-Industrie Einsatz und werden seit den letzten 10 Jahren verstärkt in der Materialforschung angewendet. Fortschritte in der Robotisierung, der Automatisierung und bei der Speicherkapazität der Rechner haben den CHTE-Methoden Auftrieb gegeben. Erste Erfolgsbeispiele wurden bei Dow, Agfa und BASF insbesondere im Bereich Katalysatoren veröffentlicht [Dec06]. Marktreife Produkte konnten innerhalb von 4 statt 7 Jahren entwickelt werden.

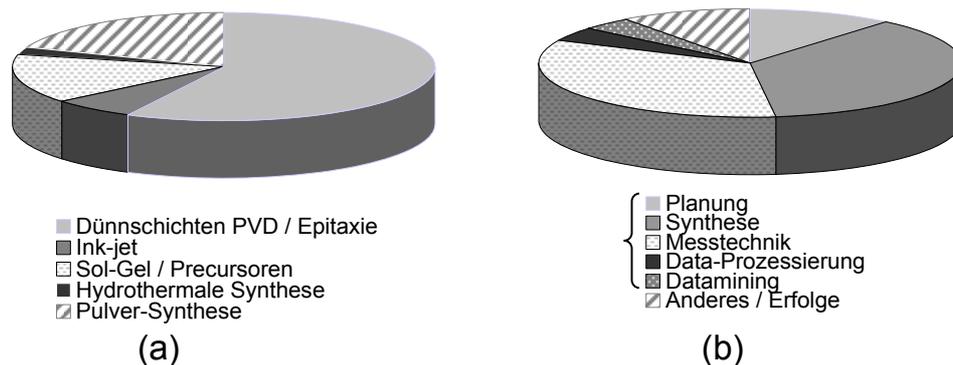
CHTE wird für Funktionsmaterialien in Bereichen Katalyse, Polymere, Elektronik-Materialien, Magnete, Nanomaterialien und oxidische Materialien verwendet [Caw03], [Hew02], [Koi02], [Tak05], [Pot03], [Xia03].

Bei oxidischen Materialien sind Zukunftsthemen wie SOFC [Lem04], Sensoren und lumineszierende Materialien [Tak05], [Kle03], Batterien [Spong in Pot07], Dielektrika und Ferroelektrika [And07], [Xia99], [Tak98], [Fuj08], sowie Thermoelektrika [Fun04], [Fun05] im Fokus.

Über 70 % der verwendeten Hochdurchsatz-Technologien in der Materialforschung basieren auf physikalisch oder chemisch hergestellten Dünnschichten, wie die Literatur-Auswertung in Abb. 2.4(a) zeigt. (Auswertung aus INSPEC- und TEMA-Datenbanken, ausgenommen Artikel mit dem Thema Katalyse).

Dünnschichttechnologien ermöglichen die Integration einer hohen Anzahl von Zusammensetzungen in einer Bibliothek in sehr kleinen Mengen und mit kurzen Synthese-Zeiten. Solche Bibliotheken werden mit Gradienten oder aus diskreten Zusammensetzungen erstellt [Xia03]. Die ausgewählten kombinatorischen Synthesewege müssen aber korrelierbare Ergebnisse zeigen, die zu späteren Anwendungen führen können. In Dünnschichten weichen zum Teil die Eigenschaften zu massiven Materialien durch nicht vernachlässigbare Grenzflächeneffekte ab [Tak98], [Fuj08]. PZT-Dünnschichten zeigen durch Klemmeffekte oder durch kleinere Domänen ein härteres Verhalten als massive Materialien [Set02].

In Abbildung 2.4(b) wurden die Veröffentlichungen für CHTE-Materialforschung in Abhängigkeit von ihrem Hauptthema bewertet [Pot05b]. 90% der Veröffentlichungen informieren über Fortschritte in Methoden, Anlagen und Prozessen. In nur 10% der Veröffentlichungen handelt es sich ausschließlich um Ergebnisse aus Versuchsreihen einer kombinatorischen und Hochdurchsatz-Materialentwicklung. Im Vergleich dazu sind es für die gleiche Kategorie in der kombinatorischen Chemie über 50% der Veröffentlichungen. Dies deutet darauf hin, dass CHTE für die Materialforschung in einem frühen Anfangsstadium ist.



**Abb. 2.4:** Auswertung des Standes der Technik für Kombinatorik und Hochdurchsatz-Materialentwicklung in Abhängigkeit vom kombinatorischen Herstellprozess (a) und nach Schwerpunktthemen der Veröffentlichungen (b). Auswertung aus TEMA und INSPEC Datenbanken (Stand Dez. 2005) und nach [Pot05b].

CHTE in der Materialforschung wird sowohl für „Entdeckungsversuche“ als auch „Optimierungsversuche“ verwendet [Pot03].

Einsatzgebiete können in drei Kategorien unterteilt werden [Caw03]:

- Suche nach neuen Phasen: entsprechend nach den richtigen Kombinationen der chemischen Elemente, in den richtigen Mengenverhältnissen und richtigen Prozessierungsschritten.
- Suche nach neuen Formulierungen: In diesem Fall werden Kombinationen von unterschiedlichen Materialienarten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf gezielten Eigenschaften angepasst.
- Suche nach neuen Komponenten: Hier werden neue Verbindungen, die ein neues Merkmal besitzen, gesucht, wie zum Beispiel organische Moleküle oder Katalysatoren.

### 2.2.3. Anforderungen an die CHTE-Prozesse

Rasche Entwicklungen der Herstellprozesse und der Automatisierung, bei den Charakterisierungstechniken sowie in den Methoden wurden in den letzten fünf Jahren beobachtet ([hte06], [Che06], [BLS06]). In diesem Abschnitt werden Fortschritte im Stand der Technik aber auch Anforderungen an die kombinatorischen und Hochdurchsatz-Prozesse dargestellt.

#### Anforderung an die Herstellprozesse

Abbildung 2.5 stellt zusammenfassend unterschiedliche Technologien und Aspekte der kombinatorischen und Hochdurchsatz-Prozessierung dar. Dabei wurden folgende Punkte betrachtet:

- Anlagen und Automatisierungskonzepte
- Durchsatz, Größe und Art der kombinatorischen Proben
- Verfahrensaspekte wie Dosierkonzept, Mischkonzept und Formgebung
- Verknüpfung mit Charakterisierungsmöglichkeiten und Suchstrategien.

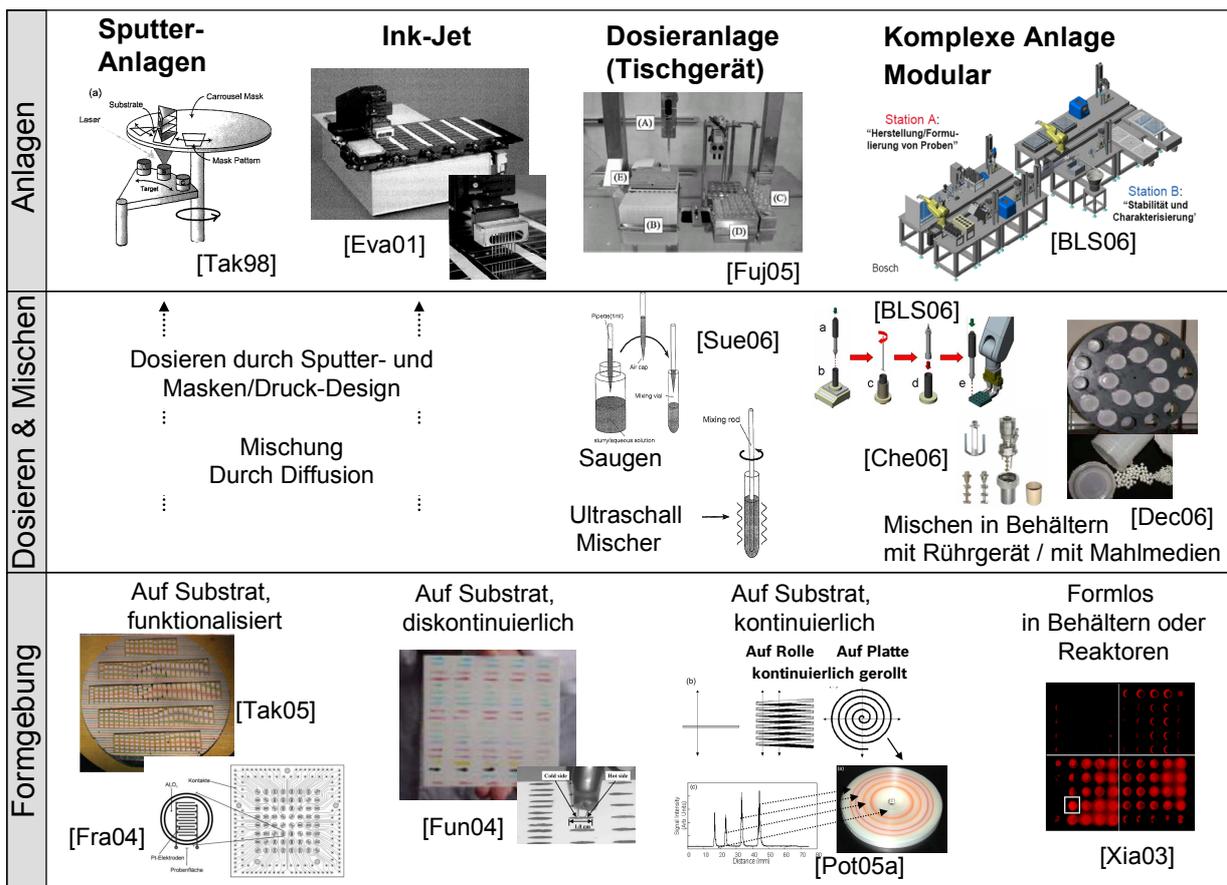


Abb. 2.5: Beispiele für Anlagen, Dosier- und Mischtechnologien und Materialbibliotheken aus dem Stand der Technik.

Kombinatorische Synthese-Wege für die Materialforschung können in drei große Kategorien unterteilt werden und sind abhängig von den Anwendungen gezielt auszuwählen:

### 1. Hergestellte Dünnschichten aus PVD und CVD

Die Zusammensetzungen sind durch Masken, Sputter-Strategie sowie Diffusion bei den thermischen Prozessen eingestellt. Der Vorteil ist eine hohe Integration von über  $10^7$  Komponenten pro  $m^2$  [Xia03], [Tak98]. Eine Einschränkung beim Sputtern ist die Schwierigkeit und hohe Komplexität, Zusammensetzungen mit mehr als 3 Elementen kontrollierbar einzustellen. In Bibliotheken mit Gradienten besteht das Risiko von Diffusion oder Querkontaminationen zwischen Proben [Xia03]. Nachteile von Dünnschichten sind zusätzlich der Einsatz komplexer und teurer Herstell- und Charakterisierungsprozesse. Eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf massiven Materialien aus herkömmlicher Synthese ist fragwürdig.

### 2. Inkjet Verfahren mit Tintendruckern

Dieser Prozess wurde zum Beispiel für die Entwicklung von Dielektrika und Ferroelektrika in [Eva01] verwendet. Vorteile sind niedrige Kosten sowie hohe Integration von Komponenten bis  $10^7$  pro  $m^2$ . Die Mischung der gedruckten Stoffe erfolgt durch Diffusion während des thermischen Prozesses. Herausforderung ist die Herstellung von druckbaren Suspensionen mit geeigneten rheologischen Eigenschaften.

### 3. Dosier- und Misch-Anlagen

Solche Anlagen wurden schon in der kombinatorischen Chemie- und Katalyse-Forschung angewendet. In der Materialforschung wurden solche Anlagen zum Beispiel für die Entwicklung von Thermoelktrika [Fun04] und oxidische Verbindungen [kle98], [Fuj05], [Rei01], [Sue06], [Yan02] verwendet. Salzlösungen oder Pulversuspensionen werden pipetiert und volumetrisch dosiert. Der Durchsatz beträgt, abhängig von der Anlage und Anzahl der Dosiervorgänge, 50 bis 500 Proben pro Tag mit Dosiermengen zwischen 25 und 1000 Mikrolitern. Die Viskosität der Suspensionen sollte unter 10 mPa·s bei Raumtemperatur und optimalerweise unter 5 mPa·s liegen, damit der Dosierfehler bei der Einwaage unter 3% bleibt [Sue06]. Nachteile von diesen Anlagen sind kleine Dosiermengen, volumetrische Dosierung, Bedarf einer sehr niedrigen Viskosität der Suspensionen. Als Mischaggregat werden in diesen Anlagen meistens Ultraschallstäbe eingesetzt, was die Mischwirkung stark einschränkt.

Bis zum Jahr 2004 fehlte es an kommerziellen Lösungsansätzen in der automatisierten Handhabung und Vorbereitung von mittleren Mengen ( $>1ml$ ) an pulvrigen und viskosen Medien. Dadurch blieb die Entwicklung kombinatorischer Prozessverfahren unabdingbar. Für die Dosier- und Misch-Verfahren wurden Entwicklungen aus anderen Bereichen wie der Polymerindustrie, der Nahrungsmittelindustrie und der Verpackungsindustrie angepasst, miniaturisiert und in Automatisierungskonzepten für Synthese-Anlagen implementiert [Dec06], [hte06], [Che06], [BLS06], [Mer03].

Beispiele für Dosiertechnologien sind:

- Dosierdeckel mit Schneckengetriebe für Feststoffe (Flexiweigh® von Omanz-Automation, Autodose® von Symyx, oder das Feststoffdosiersystem vom Chemspeed) [Oma05], [Sym06], [Che06].
- Kontinuierliche Zufuhr in einen Mikro-Extrudor [Pot05a] oder einen Mischkamin [BLS06]
- Dosiersystem mit Piezoantriebsventil für viskose Medien von DELO
- BLS-Dosierspritztechnik [BLS06].

Die Synthese von Materialien erfordert oft Mischungen mit hohem Energieeintrag und hohem Homogenisierungsgrad und Feinmahlwirkung.

Im kombinatorischen Workflow wurden folgende Mischverfahren implementiert:

- Kontinuierliche Mischung in Mikro-Extrudern [Pot05a]
- Hochenergetische Mischer mit Mischstäben [Che06], [BLS06]
- Parallelisierte Kugelmühlen oder Perlmühlen (RWTH in [Dec06]).

Die neu entwickelten Anlagen zeichnen sich durch einen modularen Aufbau mit Einheiten mit unterschiedlichen Funktionalitäten, Parallelisierung und Automatisierung von Prozessschritten mit erhöhtem Programmieraufwand und Systemintegration aus [hte06], [Che06], [BLS06], [Mat02].

Die Materialbibliotheken können unterschiedliche Formen annehmen (Abb. 2.5):

- Die Materialien werden auf einem Träger aufgebracht, wie z. B. in [Fun04], [And07], [Dav05], [Lud04], [Pot05a]
- Die Materialien werden auf einem funktionalisierten Substrat aufgebracht, mit z.B. Elektroden, was eine spätere Charakterisierung ermöglicht, wie in [Fun05], [Lem04], [Fra04]
- Die Materialien liegen formlos in parallelen Reaktoren oder Behältern vor, wie z.B. in [Kle98], [Rei01] oder [Mat02].

### *Anforderungen an Charakterisierungsverfahren*

Die CHTE stellt große Anforderungen an die Charakterisierungsmethoden. Notwendig sind hohe Sensitivität, Toleranz gegenüber der Probenqualität, automatisierbare nichtdestruktive Messprinzipien, kurze Analysezeiten mit minimaler Probenvorbereitung.

Für die Materialforschung und für die kombinatorische Untersuchung von Ferroelektrika sind grundsätzlich Charakterisierungsmethoden zu entwickeln.

Bei den Charakterisierungsverfahren für die Materialforschung können zwei Hauptwege identifiziert werden [Pot03]:

1. Spektroskopische und bildbasierende Methoden. Die Informationen über die Bibliotheken sind integriert und in Form von Bildern entschlüsselbar. Diese Methoden wurden bisher eher in der Chemie- und Katalysator-Forschung und für Dünnschichten verwendet. Zum Beispiel wurden durch IR-Thermographie oder Fluoreszenz die Aktivitäten von Katalysatoren [Pot03] oder Polymeren [Pot05a]

visualisiert und miteinander verglichen. In [Fuk02] wurden Dünnschichtbibliotheken von magnetoresistiven Oxiden  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit einem SQUID-Mikroskop untersucht. Hierbei wurde ein Bereich von  $400 \times 400 \mu\text{m}$  gescannt, und Aussagen über die magnetische Aktivität, Domänen, und über Bereiche mit ferro-/ antiferromagnetischer Phasenumwandlung durch Farbenkontrast abgebildet. [Xia99] verwendet für die Charakterisierung von Dielektrika und Ferroelektrika aus Dünnschichtbibliotheken ein „Scanning evanescence microwave“-Mikroskop für die Messung der komplexen elektrischen Impedanz. Quantitatives Mapping von Dielektrizitätskonstanten und Verlusten der Materialbibliotheken wurden abgebildet. In [Yan02] wurden Bibliotheken von Tabletten aus oxidischen Pulvern mit XRD geröntgt und die Diffraktogramme von 16 Proben jeweils miteinander verglichen. Die Messzeit betrug 2 Minuten pro Probe.

2. Lokale Messungen, die berührungslos oder mit Kontakt stattfinden. Diese Messungen laufen im Vergleich zu konventionellen Messmethoden vereinfacht, beschleunigt und miniaturisiert ab. Zusätzlich kann eine Parallelisierung der Messungen Zeit einsparen. Zum Beispiel wurden in [Dav05] für die Charakterisierung von Dünnschichtmaterialbibliotheken der Zusammensetzungen  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Au}_z$  4-Punkt-Kontaktwiderstandsmessungen und berührungslose Licht-Interferometrie zur Messung der Rauigkeit eingesetzt. Das Ziel war, dadurch  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Au}_z$ -Zusammensetzungen und Herstellbedingungen zu identifizieren, die zur Optimierung der Metallisierung von n-Typ-GaN-Wafern dienen. In [Fun04] wurde zum Beispiel ein Hochdurchsatz-„Seebeck Koeffizient“-Tester für die Charakterisierung von bis zu 1000 Thermoelektrika pro Tag entwickelt. Dieser Tester besteht aus zwei „Typ K“-Thermoelementen, die in Kontakt mit der Probe kommen. Eines dieser Thermoelemente ist beheizt, um einen Temperaturgradienten in den Proben zu verursachen. Temperaturunterschiede und thermoelektrische Spannung werden dann zwischen den beiden Kontakten gemessen, und der Seebeck-Koeffizient wird berechnet.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt durch „Mapping“ der Kristallstrukturen und Eigenschaften in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen und den Prozessbedingungen. Dafür müssen Parameter, oder so genannte „Deskriptoren“, definiert und priorisiert werden [Pot03]. Deskriptoren sind eine Reihe von Prozessparametern, Merkmalen, sowie gemessene oder berechneten Werte, entweder mit physikalischer Bedeutung oder rein deskriptiv, die das Material eindeutig charakterisieren und beschreiben [Har03]. Diese Deskriptoren sind für alle Versuche einheitlich definiert und hierarchisiert. Sie ermöglichen so einen Vergleich zwischen Verbindungen einer gleichen Bibliothek und zwischen Bibliotheken untereinander.

### *Anforderungen an Datamining und Datenverarbeitung*

Im Vergleich zu herkömmlichen Labor-Informationen-Systemen ist das Datenvolumen in kombinatorischen und Hochdurchsatz-Experimenten stark erhöht. Daher gibt es neue Anforderungen an die Verwaltung und Auswertung experimenteller Daten. Diese

Anforderungen sind unter dem Begriff „Chemometrie“ zusammengefasst [Ott97]. Hierbei handelt es sich um mathematische und statistische Methoden zur Planung und Auswahl optimaler Messverfahren und Experimente zur Gewinnung maximaler Informationen [Ott97]. Lösungsansätze für Planung, Signalverarbeitung und Auswertungsstrategien, Softwares und Datenbanken sind notwendig.

#### - Planung

Harmon definiert in [Har03] drei Typen von Experimenten: Mapping, Screening und Optimierung. In *Mapping* Versuchen werden erste Erkenntnisse über die Struktur-Eigenschaften-Beziehungen gewonnen, die für *Screening*- und *Optimierungs*- Versuche nützlich sind. Im konventionellen Prozess dient die Versuchsplanung zur Verifikation von Hypothesen. Bei kombinatorischen Versuchen ist es ein Zweck der Versuchsplanung neue Hypothesen zu generieren [Har03], [Car03]. Daher sollten bei der Planung der kombinatorischen Experimente Vorkenntnisse aus dem Stand der Technik zur Steigerung der Effizienz der Versuche verwendet werden, aber noch genug Freiheitsgrade für neue Entdeckungen vorhanden sein.

#### - Auswertung

Die Herausforderung in der Auswertung kombinatorischer Daten besteht in der Menge und Qualität der Datensätze. In einem ersten Schritt werden die Daten visualisiert und gefiltert. Hypothesen werden aus den Datensätzen und aus Vorkenntnissen getestet und neue Hypothesen generiert. Weiterhin wird Wissen erzeugt, welches durch Modellierung oder statistisches Lernen unterstützt werden kann. In [Car03] wurde für die Entwicklung von Katalysatoren ein Algorithmus entwickelt, um Wissen aus den Datensätzen zu extrahieren. Die Ergebnisse werden mit den angegebenen „A Priori Regeln“ von menschlichen Experten verglichen, und Vorschläge zur Modellverfeinerung entwickelt. In [Tak06] wurde in Kollektionen von Dünnschichten aus Dielektrika durch Principle Component Analyse (PCA) ausgewertet. Durch PCA wird der experimentelle Raum künstlich reduziert. Materialien mit optimalem Eigenschaftsprofil wurden aus einer Kollektion von 300 Komponenten durch 24 Deskriptoren beschrieben und identifiziert. Der durch Flussmittel beeinflusste Kristallisationsgrad wurde als dominierender Wirkparameter identifiziert. Weiterhin wurden in der Katalysatorforschung statistische Methoden und Methoden der künstlichen Intelligenz zur Planung und Auswertung von Daten angewendet. Zum Beispiel zählen dazu genetische Algorithmen, die „Monte Carlo“ Methode, sowie Neuronale Netzwerke [Har03], [Pot03].

Ein Ausblick für die Zukunft besteht in der Verknüpfung von experimentellen und berechneten Hochdurchsatz-Daten mit Informationen aus existierenden Datenbanken, mit dem Ziel der Generierung von neuem Wissen [Mor05], [Tak06]. Weiterhin bleibt die Integration der Informatik in die kombinatorischen Methoden für die Effektivität und Beschleunigung der Materialforschung ausschlaggebend [Tak06].

Die Signalverarbeitung spielt eine wesentliche Rolle um Fehlinterpretation von Ergebnissen zu vermeiden. Dafür sind Entschlüsselungsstrategien während der Messungen und bei der Auswertung notwendig [Ott97].

Es besteht ein großer Bedarf an preiswerter und leistungsfähiger Software zur Handhabung und Bewertung gewonnener Messdaten [Dec06]. Notwendige Funktionalitäten sind schnelle Visualisierung von Daten in unterschiedlichen Kombinationen, sowie die Markierung von ausgewählten Daten, auf deren Basis weitere statistische Tests durchgeführt werden können [Spo05]. Ein wichtiger Aspekt ist die Erkennung von Eigenschaftsprofilen. Die Software Polysnap ermöglicht beispielsweise die statistische Auswertung einer großen Anzahl an XRD-Diffraktogrammen durch mathematische Ähnlichkeitsanalysen [Bar04a-c], [Gil04].

- Informationstechnologie: Datenbanken

Weiterhin spielen Datenbanken und das computergestützte vernetzte Labor eine wichtige Rolle für die Effektivität der CHTE Experimente. Die Anforderungen für Datenbanken und Informationsmanagement sind in [Erb03], [Meg05], [Zha05] zusammengefasst.

Die wesentlichen Regeln sind nachfolgend aufgelistet:

- 1) Definition von möglichen Datenbankstrukturen und Datenträgern
- 2) Fokus auf die relevanten Daten
- 3) Darstellung der Datensätze in einem konsistenten Zustand, u.a. in einem einheitlichen Format
- 4) Data-Mining zur Gewinnung von Datenmustern.

CHTE-Methoden für die Materialforschung befinden sich im Anfangsstadium.

Für den Aufbau einer anwendungsorientierten CHTE-Methodik für die Entwicklung von Ferroelektrika müssen folgende Aspekte betrachtet werden:

- Gesamte Infrastruktur der CHTE-Methodik, inklusive Informationsverarbeitung
- Definitionen von relevanten Suchkriterien und Deskriptoren
- Technologische Aspekte der Hochdurchsatz-Synthese und –Charakterisierung.

## 2.3. Piezokeramiken und Ferroelektrika

In diesem Kapitel werden Grundlagen zu Piezoelektrika und Ferroelektrika zusammengefasst. Als Beispiel wird meistens das bekannte bleihaltige PZT-System herangezogen. Für einen tiefgreifenden Überblick sei auf die Werke von Jaffe et al. [Jaf71], Xu et al. [Xu91], Bauer et al. [Bau76], Moulson [Mou03], und Setter et al. [Set02] verwiesen.

### 2.3.1. Wichtige Begriffe und Definitionen

In allen dielektrischen Werkstoffen tritt unter Anlegen eines elektrischen Feldes eine reine elastische Verformung auf, die so genannte *Elektrostriktion*. Sie beruht auf einer Verschiebung von Ladungsschwerpunkten bzw. Ionen im Atomgitter. Diese Formänderung ist proportional zum Quadrat des Feldes und von der Feldrichtung unabhängig (Gleichung 2-1). Der Faktor M wird als elektrostriktiver Koeffizient bezeichnet.

$$S = M E^2 \quad (2-1)$$

*Piezoelektrika* sind eine Untergruppe der *Dielektrika*. Piezoelektrika zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, unter mechanischer Beanspruchung eine Ladungsverschiebung an der Oberfläche des Materials zu erzeugen. Dieses Phänomen wird als *direkter Piezoeffekt* bezeichnet. Umgekehrt führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Verformung der Elementarzelle. Dieses Phänomen wird *inverser Piezoelektrischer Effekt* genannt. Der piezoelektrische Effekt ist temperaturunabhängig und direkt proportional zu einem elektrischen Feld E oder einer mechanischen Spannung T. Gleichungen 2-2 und 2-3 stellen in vereinfachter Form die Antwort eines piezoelektrischen Materials dar.

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2-2)$$

$$S = s^E T + dE \quad (2-3)$$

D - dielektrische Verschiebung

d - piezoelektrischer Koeffizient

$\epsilon^T$  - Dielektrizitätszahl bei konstantem T

S - Dehnung

$s^E$  - elastische Steifigkeit bei konstantem E

Voraussetzung für Piezoelektrizität ist eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur. Aus den 32 Kristallklassen sind 20 piezoelektrisch. Quarz ist ein typisches Beispiel für ein Piezoelektrikum. *Ferroelektrika* sind eine Untergruppe der *pyroelektrischen Stoffe*, die wiederum eine Unterklasse der 20 piezoelektrischen Punktgruppen sind. Die Existenz einer polaren Achse im Kristall stellt eine Voraussetzung für ein pyroelektrisches Materialverhalten dar. 10 der 32 Kristallklassen erfüllen diese Anforderung und besitzen somit elektrische Dipolmomente auch ohne Einwirkung eines elektrischen

Feldes. Sie werden aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Vektors von der spontanen Polarisation Pyroelektrika genannt. Die spontane Polarisation lässt sich bei ferroelektrischen bzw. ferroelastischen Materialien im Gegensatz zu Pyroelektrika durch eine elektrische bzw. mechanische Spannung umkehren.

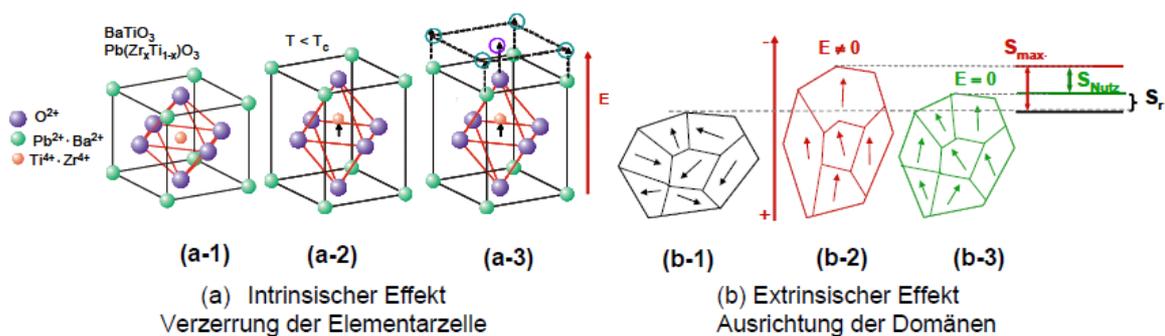
Es existieren keine kristallchemischen Regeln, mit deren Hilfe Ferroelektrizität vorausgesagt werden kann, so dass experimentelle Untersuchungen unumgänglich sind. Folgende Kristallstrukturen sind für ferroelektrische Materialien interessant [Hae99]:

- Perowskit-Struktur  $ABO_3$
- Pseudoolmenit-Struktur  $ABO_3$
- Bismuth-Layered-Struktur  $(Bi_2O_2)^{2+} (Me_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}$
- Pyrochlore  $A_2B_2O_7$
- Wolframbronze-Struktur  $A_xB_2O_6$

Die *Perowskitstruktur* ist die technisch relevanteste Materialklasse. Sie wird als eine dichte Packung von größeren Kationen und Anionen beschrieben, in der ein Viertel der oktaedrischen Lücken von einer zweiten, kleineren Sorte Kationen besetzt wird. Im Fall von  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) und  $BaTiO_3$  sind die größeren Ionen die  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ -Kationen und  $O^{2-}$ -Anionen. In den oktaedrischen Lücken befinden sich  $Ti^{4+}$ - oder  $Zr^{4+}$ -Ionen (Abb. 2.6(a-1)).

Die Perowskitstruktur weist im Vergleich zu den anderen Strukturen die folgenden Vorteile auf:

- Sie zeigt eine Isotropie in Bezug auf das Kornwachstum, was eine vollständige, drucklose Verdichtung und die Ausbildung eines isotropen Gefüges begünstigt.
- Da sie aus mehreren Kationen aufgebaut ist, besteht eine hohe Variabilität in der Auswahl der Zusammensetzung. Durch Auswahl von Kationen und Ionenradienverhältnissen wird der Toleranzfaktor der Perowskitstruktur geändert. Dadurch tritt eine Verzerrung des Gitters auf, die durch Verschiebung von B-Kationen und/oder Verdrehung des Sauerstoffoktaeders verursacht wird.
- Die Perowskitstruktur ist sehr stabil und tolerant gegenüber Punktdefekten.
- Bisher wurden die höchsten Piezoeffizienten an Perowskitstrukturen gemessen (Tab. 2.1 am Ende des Kapitels 2.3).



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der intrinsischen und der extrinsischen Dehnungsbeiträge in einem Ferroelektrikum [Xu91]. (a): Verzerrung der Elementarzelle durch ein elektrisches Feld am Beispiel der tetragonalen Elementarzelle vom  $BaTiO_3$  oder PZT. (b): Ausrichtung der Domänen durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit bleibender Längenänderung; (b-1) vor-, (b-2) während, und (b-3) nach der elektrischen Polung.

Die *Curie-Temperatur*  $T_c$  kennzeichnet den Übergang von der kubisch-paraelektrischen zur ferroelektrischen Modifikation. Eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte tritt auf und damit bildet sich eine *spontane Polarisation* entlang der polaren Achse (Abb. 2.6(a-2)). Die bei der Phasenumwandlung auftretende Gitterverzerrung wird durch die Bildung von *Domänen* kompensiert. Domänen sind Bereiche, in denen die Elementarzellen in gleicher Weise ausgerichtet sind. Nach dem Sintern, in ungepoltem Zustand, sind die Domänen statistisch verteilt. Der Kristall weist keine Polarität auf (Abb. 2.6(b-1)). Erst wenn ein hinreichend großes elektrisches Feld oder eine mechanische Spannung angelegt ist, lassen sich die Domänen ausrichten. Im E-Feld günstig orientierte Domänen wachsen auf Kosten anderer Domänen (Abb. 2.6(b-2)). Dieser Vorgang heißt Polung. Beim Ausschalten des E-Feldes klappen eine bestimmte Anzahl von Domänen zurück, wobei eine Vorzugsrichtung der Domänen bleibt, was eine remanente Dehnung  $S_r$  und eine remanente Polarisation  $P_r$  verursacht (Abb. 2.6(b-3)).

Unter ausreichend hohen elektrischen Feldern besteht die gesamte Dehnung eines Ferroelektrikum aus zwei Beiträgen:

- Ein intrinsischer „rein“ piezoelektrischer Effekt, der auf eine Verzerrung der Elementarzelle zurückzuführen ist (Abb. 2.6(a-3))
- Ein extrinsischer Effekt, der auf die Ausrichtung der Domänen im elektrischen Feld zurückzuführen ist (Abb. 2.6(b-3)).

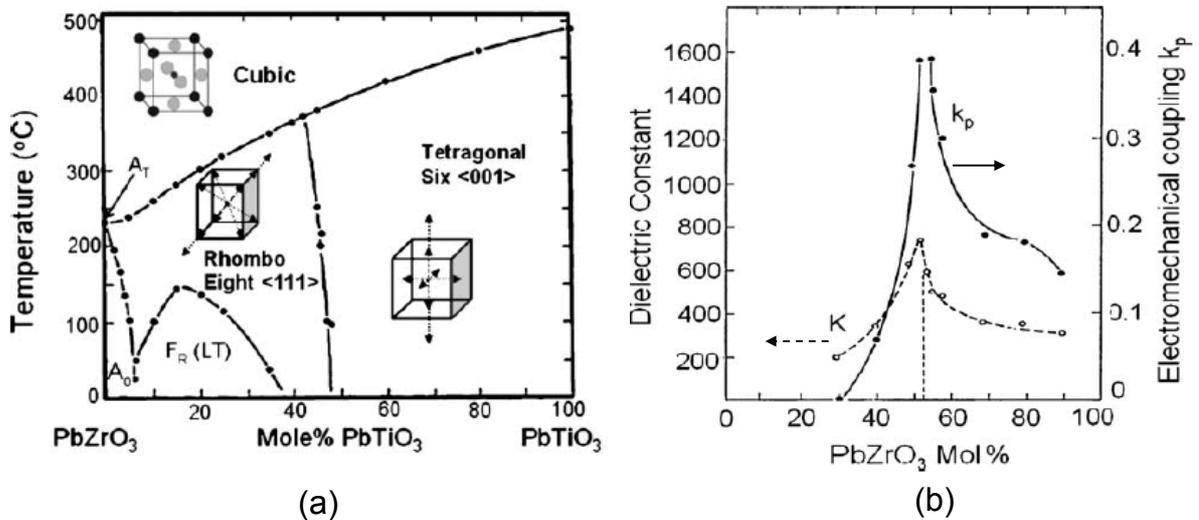
Extrinsische Effekte können in PZT-Materialien mehr als 50% der gesamten Dehnung betragen [Hof04].

### 2.3.2 Morphotrope Phasengrenze (MPB) und PZT-Phasendiagramm

Durch Mischkristallbildung lassen sich die Eigenschaften ferroelektrischer Materialien einstellen. Hohe piezoelektrische Eigenschaften treten insbesondere an so genannten *morphotropen Phasengrenzen* auf (MPB, *m*orphotropic *p*hase *b*oundary), weshalb diese von besonderer Relevanz sind. MPB ist in [Jaf71] als eine „abrupte Änderung in der Struktur einer festen Lösung durch Variation in der Zusammensetzung“ definiert. In Wirklichkeit ist es keine Grenze sondern ein Konzentrationsbereich, bei dem mehrere Strukturen gleichzeitig existieren [Cao93]. Die exakte Weite und Lage der MPB hängt von mehreren Faktoren wie Herstellungsverfahren, Reinheit und Partikelgröße der Ausgangssubstanzen, Sinterbedingungen und Dotierungen ab [Ham96], [Kun05]. Das Phasendiagramm des Mischkristallsystems  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  ist in Abb. 2.7-a dargestellt.

Die nahezu temperaturunabhängige MPB liegt bei einem Zr:Ti Verhältnis von 0,53:0,47 und teilt mit Ausnahme einer schmalen orthorhombischen Region nahe des Endglieds  $\text{PbZrO}_3$  das Phasendiagramm in zwei Bereiche unterschiedlicher Symmetrie: rhomboedrisch für Zr-reiche Zusammensetzungen und tetragonal für Ti-reiche Zusammensetzungen. Durch die Koexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase an der MPB existieren 14 unterschiedliche Polarisationsrichtungen (sechs in der tetragonalen  $\langle 001 \rangle$  und acht in der rhomboedrischen  $\langle 111 \rangle$  Struktur), was zu ausgeprägten elektromechanischen Eigenschaften führt [Ran98].

Noheda [Noh00] erklärt diese hervorragenden Eigenschaften zusätzlich durch die Existenz einer monoklinen Phase.



**Abb. 2.7:** Phasendiagramm des  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - Mischkristallsystems mit MPB bei  $\sim 47\%$   $\text{PbTiO}_3$  (a) und ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante und Kopplungsfaktor) im Bereich der MPB (b). Nach [Jaf71].

Abbildung 2.7-b zeigt ausgeprägte piezoelektrische Eigenschaften für Zusammensetzungen nah an der MPB. Mehrere weitere MPBs sind in Perowskit-Mischkristallen insbesondere zwischen Relaxoren und Bleititanat PT als Endglied zu finden. Ein ausführlicher Überblick ist der Arbeit von Eitel [Eit03] zu entnehmen. Der Nachteil von Relaxor-Zusammensetzungen ist aber eine Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften. Eitel et al. entwickelten ein Konzept für die Suche nach neuen MPBs basierend auf Toleranzfaktor und Curietemperatur der Endverbindungen. Sie fanden im  $(1-x)\text{BiMeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  System für  $\text{BiScO}_3$  mit  $x=0,64$  eine MPB mit  $k_p \sim 0,55$  und  $T_c > 450^\circ\text{C}$  [Eit01], [Eit03]. Dieses Konzept von Toleranzfaktoren kann für die Suche nach neuen bleifreien Verbindungen eingesetzt werden [Ran05b].

### 2.3.3. Eigenschaften von Piezo- und Ferroelektrika

In Materialdatenblättern werden elastische, piezoelektrische und dielektrische Materialkoeffizienten angegeben. Sie sind standardmäßig mit Hilfe dynamischer Meßmethoden unter Kleinsignal Ansteuerung, wie in [IEE88] und [VDE02] beschrieben, bestimmt. Die wichtigen piezoelektrischen Kenngrößen werden wie folgt erläutert.

Der piezoelektrische Koeffizient  $d_{ij}$  ist ein Maß für die Signalhöhe, die ein Material generiert. Auf eine Probe wird eine Kraft ausgeübt und die induzierte Ladung gemessen. Die Koeffizienten sind je nach Lastfall mit Indizes versehen. Wichtige Größen sind  $d_{33}$  und  $d_{31}$ . Dabei bedeuten beispielsweise 33, dass die angelegte mechanische Spannung und die erzeugte Ladung die gleiche Richtung (3) haben und 31 dass die erzeugte Ladung im  $90^\circ$  gedrehten Winkel zur Spannung gemessen wurde.

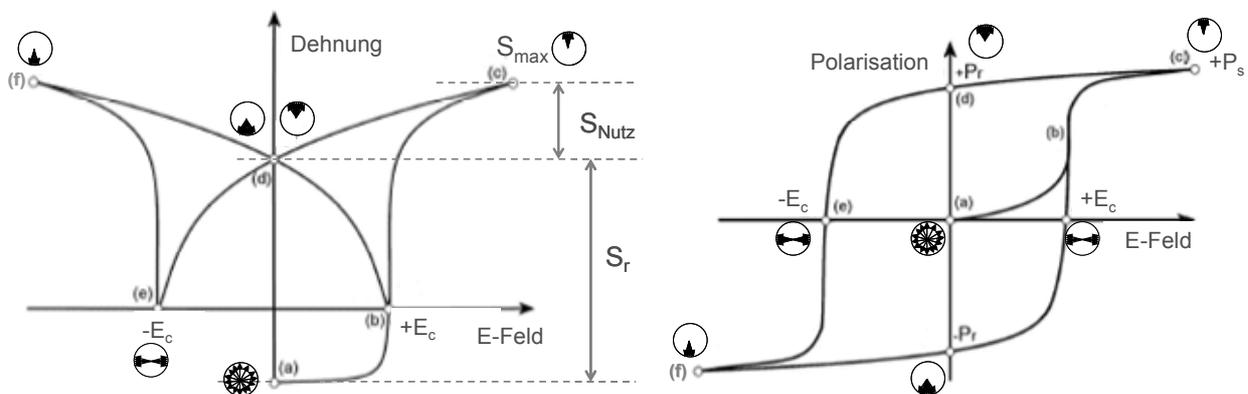
Für longitudinale aktorische Anwendungen ist der  $d_{33}$ -Koeffizient von besonderer Relevanz.

In Piezokeramiken ist Energie sowohl elektrisch als auch mechanisch gespeichert. Es ist nicht möglich die aufgebrachte Energie vollständig zu wandeln. Der elektromechanische Kopplungsfaktor  $k$  sagt aus, wie viel mechanische Energie in elektrische umgewandelt werden kann und umgekehrt. Genauso wie der piezoelektrische Koeffizient  $d$  hängt der Faktor  $k$  von der Geometrie ab, d.h. in unterschiedlichen Richtungen werden unterschiedlich große Anteile gewandelt. Häufig werden für dünne Scheiben der planare Kopplungsfaktor  $k_p$  und der Kopplungsfaktor der Dickenschwingung  $k_t$  angegeben.

Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  ist das Verhältnis der Wirkleistung (dielektrischer Leistungsverlust) zur Blindleistung bei einer sinusförmigen Spannung bei einer bestimmter Frequenz [VDE02] und wird durch das Verhältnis aus Imaginär- zu Realteil der komplexen Permittivität berechnet. Die mechanische Güte  $Q_m$  charakterisiert die "Resonanzschärfe" eines piezoelektrischen Körpers (Resonator) und macht eine Aussage über die Fähigkeit eine Resonanzüberhöhung auszubilden.

Die Ergebnisse der dynamischen Messungen, die im linearen Bereich bestimmt sind, können nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen der (quasi)statischen Messungen verglichen werden. Unter Großsignalbedingungen ( $>100V$ ) sind die Eigenschaften der Keramik abhängig von Domänenschaltprozessen, die mehr als 50% der gesamten Dehnung beitragen [Hof04].

Die Verläufe der Großsignal Dehnungs- und Polarisationskurven für ein typisches Ferroelektrikum sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

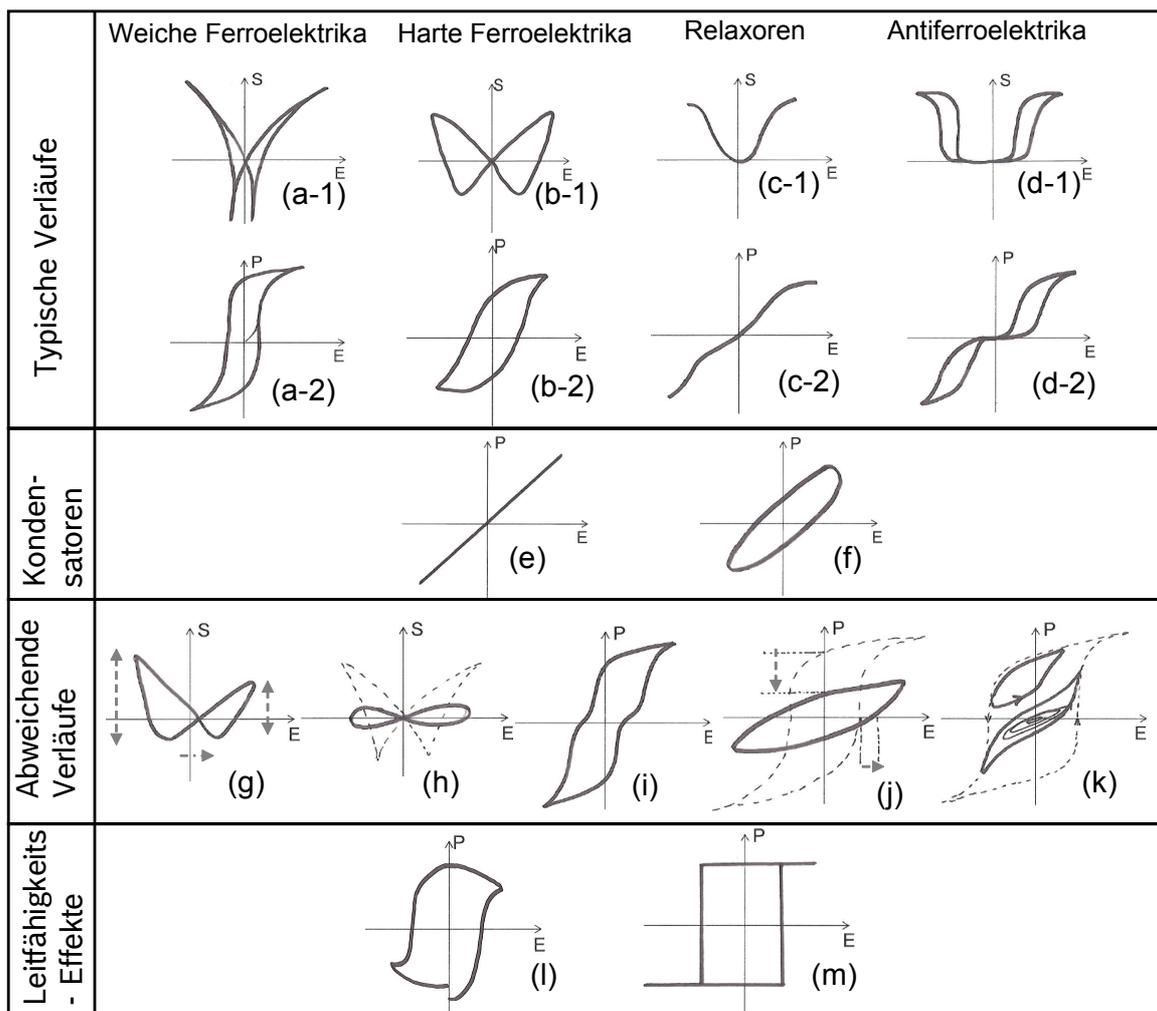


**Abb. 2.8:** Verlauf einer ferroelektrischen Dehnungskurve (2.8.a) („Schmetterlingskurve“) und einer Polarisationshysterese (2.8.b). Erklärungen zu den Punkten (a) bis (e) siehe Text.

Im ungepolten Zustand ( $E=0$ ) ist makroskopisch keine Polarisation messbar. Die Domänen sind statistisch orientiert. Bei erstmaliger Polarisation verläuft die „neue Kurve“ entlang a-b. Die Domänen richten sich zunehmend aus, bis eine Sättigung erreicht wird (Punkt (c)). Domänenprozesse und Phasentransformationen sind für die Nichtlinearität des Materialsverhaltens verantwortlich. Die Zurücknahme des elektrischen Feldes bewirkt einen teilweisen Rückgang der Polarisation und der Dehnung durch den Abbau mechanischer Eigenspannung. Im Punkt (d) bleiben eine remanente Dehnung  $S_r$  und eine remanente Polarisation  $P_r$  erhalten. Der ungepolte

Zustand wird nicht mehr erreicht. Bei einer Richtungsumkehr des elektrischen Feldes findet eine Umorientierung der Domänen statt. Die Polarisation ist wieder null, wenn der Wert der koerzitiven Feldstärke  $-E_c$  erreicht ist. Ein Umklappen der Domänen findet dann wieder statt, bis die Sättigung wieder im Punkt (f) erreicht ist. Wird die Feldstärke wieder erhöht, schließen sich die Kurven. Die Polarisationshysterese weist eine Symmetrie durch den Null-Punkt auf. Die Dehnungskurve oder wegen ihr Form auch „Schmetterlingskurve“ genannt, zeigt eine Symmetrie zur Ordinate-Achse.

Auf der Suche nach neuen unbekanntenen Materialien können unterschiedliche Verhalten und Mess-Effekte auftreten, die sich in der Form der Dehnungs- und Polarisationskurven widerspiegeln. Abbildung 2.9 stellt einen Überblick über mögliche Dehnungs- und Polarisationskurven dar. Typische Verläufe sind den Abbildungen a bis d zu entnehmen. Ferroelektrika zeichnen sich durch hysteresese-behaftete Dehnungs-Schmetterlingskurven und Polarisationshysteresen aus. Die Art der Dotierungen und Zusammensetzungen beeinflussen die Werte der Koerzitivfeldstärke und die Breite der Hysteresen. Eine schmale bipolare Hysterese kennzeichnet ein weiches Verhalten (a-2), währenddessen eine harte Keramik eine höhere Koerzitivfeldstärke und eine breite Polarisationshysterese (b-2) aufweist.



**Abb. 2.9:** Überblick über typische und untypische Formen von Dehnungs- und Polarisationskurven. Erläuterung siehe Text. Nach [Jaf71], [Xu91], [Hae99], [Tan99], [Per03], [Ver03].

Die Kurven (c-1) und (c-2) sind für sogenannte Relaxoren typisch und zeigen ein hysterese-freies elektrostriktives Verhalten. Materialien wie  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN), PMN- $\text{PbTiO}_3$ -Mischkristall,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) und einige Zusammensetzungen aus  $[(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3]$  (PLZT) zeigen typische Relaxoreigenschaften [Uch97], [Swa90], [Hae99].

Im antiferroelektrischen Kristall liegen zwei entgegengesetzt parallel polarisierte Untergitter vor. Im elektrischen Feld wird ein Antiferroelektrikum wie eine normale dielektrische Substanz polarisiert, bis eine kritische Feldstärke überschritten ist und das Material ferroelektrisch wird. Die Kurven zeigen daher zwei voneinander getrennte Schleifen (Abb. 2.9 (d-1), (d-2)).

Abbildung (e) zeigt das Verhalten eines linearen idealen Kondensators (z.B.  $\text{BaTiO}_3$ ) und (f) das Verhalten eines linearen verlustbehafteten Kondensators.

Die Messkurven können durch Messtechnik, Messbedingungen und Zustand des Materials vom typischen Verlauf abweichen.

Porosität, Defekte im Kristall und leitfähige Phasen können die Bildung von Ladungen und „Pinning“ von Domänen verursachen und zur Inhomogenität im elektrischen Feld führen. Es können zeitabhängige Effekte wie Alterung und Ermüdung auftreten. Konsequenzen von solchen Effekten sind untypische Verläufe der Dehnungs- und Polarisationskurven wie zum Beispiel Asymmetrie und Verschiebung der Kurven (Abbildungen (g) bis (m)). Abbildung (i) zeigt eine „pinched“ Polarisationshysterese, wie sie in zyklerten hartem PZT oder KNN auftritt [Shr06] [Tan99]. Abb. (j) zeigt das Verhalten eines ermüdeten Materials mit erhöhten Koerzitivfeldstärken und Erniedrigung der remanenten Polarisation [Jia93]. Dehnungskurven sind dann mit Asymmetrie behaftet [Ver03] [Lup03].

Die Eigenschaften von Ferroelektrika hängen noch von ihrem Polungszustand ab. Abbildung (k) zeigt partielle Hysterese-Kurven, deren Lage und Form von der Vorgeschichte des Materials abhängt [Per03]. Deswegen sollte der Vergleich der Großsignalkennlinie zwischen Materialien im voll polarisierten Zustand erfolgen.

Wenn ein Ferroelektrikum eine lineare Leitfähigkeit besitzt, resultiert die Polarisationskurve dann aus zwei Effekten (Überlappung von Abbildungen (a-2) oder (b-2) mit (f)). Die Polarisationskurven scheinen abgerundet [Tan99] (Abb. (l)). In diesem Fall weichen die gemessenen Werte von den echten realen ferroelektrischen Werten ab. Abbildung (m) zeigt im Extremfall trotz Hysterese-Form nur messtechnikbedingt die Ladung und Entladung eines gesättigten Referenzkondensators und weist nicht zwingend auf eine Charakteristik des Materials hin [Jaf71].

Messbedingungen wie Frequenz, Umgebungstemperatur, E-Felder und mechanische Lastniveaus [Lyn96] wirken auf die Formen und Werte der Kurven. Es ist dann wichtig, messtechnisch bedingte Effekte von den Materialeffekten zu trennen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Polarisations- und Dehnungskurven sind wie „Fingerabdrücke“ der Materialien [Hae99]. Ihre Formen und Werte hängen vom Verhalten des Materials, aber auch von den Messbedingungen und der Vorgeschichte der Proben ab.

### 2.3.4. Aspekte der Prozessierung

#### 2.3.4.1. Synthese

Die Aufbereitung von Zusammensetzungen kann durch unterschiedliche Routen wie Mischoxid-Verfahren, Sol-Gel, Hydrothermal-Synthese oder Sputtertechnik erfolgen. Die Mischoxid-Route ist am häufigsten verwendet und hat neben niedrigen Rohstoffkosten den Vorteil, dass sie für die Fertigung von massiven Teilen geeignet ist. Die Rohstoffe (zum Beispiel für PZT die Ausgangsoxide  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und Dotierstoffe) werden erst homogenisiert und dann gemahlen. In einem Kalzinationsschritt erfolgt die Mischkristall-Bildung durch Festkörperreaktion. Dann wird das Kalzinat feingemahlen. Durch Feinmahlen erfolgt eine Korngrößenzerkleinerung und eine weitere Homogenisierung der Aufbereitungsmasse. Die Formgebung erfolgt durch Pressen von Pulvern oder Gießen, Extrusion, Freeforming oder Heißspritzen von keramischen Dispersionen. Dispersionen bestehen aus keramischem pulverförmigem Material und organischen Hilfsstoffen. Nachdem die organischen Bestandteile in dem Entbinderungsschritt entfernt wurden, liegt der Teil als poröse Pulververpackung vor, der durch eine Wärmebehandlung oder Sintern verdichtet wird.

Die Eigenschaften der Materialien werden durch die Zusammensetzung, die Prozessführung und deren Wirkzusammenhänge eingestellt.

#### 2.3.4.2. Einflussfaktoren und Wirkzusammenhänge

##### a) Einstellung durch die Zusammensetzung

- Auswahl der Zusammensetzung und Mineralphasen

Eigenschaften in PZT-Systemen werden erst durch das Zr:Ti-Verhältnis eingestellt. Die besten Eigenschaften im binären System werden bei einem Zr-Gehalt zwischen 52% und 54% erreicht.

Weiterhin können Eigenschaftsprofile durch Zumischungen mit einer Vielzahl von Randverbindungen maßgeschneidert eingestellt werden. Beispiele dafür sind die Komplexkeramiken wie z.B.  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  aus den Vorüberlegungen von Smolenskij und Agranovskaja, wie in [Bau76] ausführlich verfasst. Ein weiteres Beispiel ist die Modifizierung von  $\text{BaTiO}_3$  mit  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{BaSnO}_3$  zur Verschiebung der Curietemperatur und Abflachung des Curimaximums für Kondensatoranwendungen [Bau76], [Jaf71].

- Auswahl der Dotierungen

Schon 0,2 mol%  $\text{Y}^{3+}$  oder  $\text{La}^{3+}$ -Dotierung gibt  $\text{BaTiO}_3$  elektrische halbleitende Eigenschaften [Hae99]. Eigenschaften von PZT werden mit 1 bis 4 mol%-Dotierungen drastisch geändert. Während das undotierte  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  einen Piezokoeffizient  $d_{33}$  von 220 pC/N aufweist [Jaf71], zeigt die Verbindung mit 2mol% SKN-Dotierung  $d_{33}$ -Wert von 430pC/N [Hel99].

Die Wirkung der Dotierungen hängt von ihrer Wertigkeit ab. Substitution mit höherwertigen Elementen (Donatoren) führt im PZT zur Bildung von Blei-Leerstellen. Dadurch erhöhen sich die Domänenwandbeweglichkeit, die Dielektrizitätskonstante und die Kopplungsfaktoren. Die Koerzitivfeldstärke wird verringert. Daneben verursachen die vermehrten Domänenwandbewegungen mehr innere Reibung und damit höhere dielektrische Verluste und eine niedrigere mechanische Güte. Donatordotierte Keramiken werden auch als „weiche“ Keramiken bezeichnet. „Harte“ Keramiken werden mit Elementen geringerer Wertigkeit (Akzeptor) dotiert. Solche Keramiken zeichnen sich durch geringere mechanische und dielektrische Verluste, hohe mechanische Güte und niedrigere piezoelektrische Konstanten aus [Jaf71]. Beispiele für Eigenschaften von harten und weichen PZT Zusammensetzungen sind Tabelle 2.1 zu entnehmen. Gleichzeitige heterovalente Substitutionen mit Akzeptor- und Donatorwirkungen sollen ferroelektrisch „weiches“ Verhalten stabilisieren [Hel99].

Dotierelemente können starke Einflüsse auf das Verdichtungsverhalten und die Gefügebildung, auf die Position der Phasenumwandlungen und auf die Curietemperatur zeigen [Bau76], [Jaf71], [Hof04]. Elemente wie Cu, Li oder B können noch als Flussmittel zur Erniedrigung der Sintertemperatur von PZT bis 900°C verwendet werden [Ran05a].

#### *b) Einstellung durch Ausgangsstoffe und chemische Reaktion*

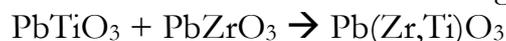
Reinheit, Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche der Rohstoffe sind entscheidend zur Einhaltung der Materialeigenschaften über Produktionschargen [Bau76]. Variationen von Dotierungen im Bereich von 0,2mol% zeigen in den Versätzen Effekte.

Ferner sind die Synthesewege für die Eigenschaften des Endproduktes entscheidend. So kann zum Beispiel Bleizirkontitanat auf drei Wegen hergestellt werden [Bau76], [Shr90]:

- Durch Mischung und Kalzination der Rohstoffe:



- In zwei Schritten durch Herstellung von  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$  aus den Rohstoffen und anschließender Reaktion der Endglieder:



- Durch Reaktion von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , um ein Mischkristall mit Rutil-Struktur zu bilden, der dann mit PbO umgesetzt wird



Welcher Weg zu empfehlen ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden [Bau76].

Kong [Kon01] zeigte für die Zusammensetzung  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ , dass es sogar möglich war, in einem Schritt die gemischten Ausgangsstoffe zu kalzinieren und zu sintern. Es wurden ähnliche piezoelektrische Eigenschaften im Vergleich zu einer konventionellen Syntheseroute erreicht.

Die Herstellung von PMN-PT Verbindungen stellt ein Beispiel für eine schwierige Synthese dar. Um die unerwünschte Pyrochlor Phase zu vermeiden, wurde eine Route

in zwei Schritten (sogenannte Columbite-Precursor-Route) entwickelt. MgO und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden erst als MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> –Columbite-Stuktur synthetisiert. Diese Verbindung wird dann mit PbO und TiO<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht [Hae99].

### c) *Einstellung durch Prozessführung*

Neben der chemischen Zusammensetzung und den Synthesewegen wirkt die Prozessführung maßgeblich auf die Eigenschaften.

- **Wirkung der Masseaufbereitung**

Während des Homogenisierens und Feinmahls werden die Mischgüte und die Morphologie der Teilchen eingestellt. Dadurch wird die Reaktivität des Pulvers, die chemische Reaktion, das Verdichtungsverhalten sowie Phasen- und Gefüge-Bildung beeinflusst.

- **Formgebung und Gründichte**

Abhängig von der Pulvermorphologie und den Formgebungsbedingungen werden Gründichte und Dichtegradient eingestellt. [Sch06] zeigt den Einfluss der Gründichteeinstellung auf das Sinterverhalten und die Gefügebildung für kommerzielles BaTiO<sub>3</sub>. Proben mit 45% Gründichte zeigen abnormales Kornwachstum währenddessen Proben mit 55% der theoretischen Dichte eine homogene Kornverteilung aufwiesen.

- **Thermische Prozesse**

Die Eigenschaften während der Kalzination und der Sinterung werden durch Temperatur, Profil, Atmosphäre, Haltezeit aber auch von den Wechselwirkungen mit Ofen, Sinterträger und Besatz stark beeinflusst. Zusätzlich können Elemente abdampfen und zu Abweichungen in der Zusammensetzung führen.

- **Polungsbedingungen**

Bei der Polung werden elektrische Felder, Temperatur und Haltezeit eingestellt. Abhängig von den Zusammensetzungen werden unterschiedliche Polungsbedingungen benötigt. Bleibariumverbindungen werden bereits bei 1kV/mm auspolariert, während PZT-Verbindungen mindestens 2kV/mm bis 4kV/mm bei einer Temperatur von 120°C benötigen. Harte Keramiken lassen sich schwerer auspolarisieren als weiche Keramiken [Bau76].

### d) *Wirkzusammenhänge*

Die Eigenschaften von Piezokeramiken ergeben sich aus einer Vielzahl aus internen (materialbedingten) und externen (prozesstechnischen) Einflussgrößen, die miteinander interagieren können. In der Literatur ergeben sich zum Teil uneinheitliche Aussagen, wie zum Beispiel für die Aufschlüsselung der Wirkung der Korngröße bzw. der Porosität auf die piezoelektrischen Eigenschaften von PZT [Ran98]. In wieweit sich solche Erkenntnisse auf neue Stoffsysteme übertragen lassen, ist fragwürdig. Dennoch gibt es ein erstes Maß für die Wirkzusammenhänge.

Helke [Hel98] untersuchte die Wirkung der Korngröße auf den  $d_{33}$ -Wert und die Dielektrizitätskonstante einer PZT-SKN-Zusammensetzung mit 52% Zr-Gehalt. Die Korngröße wurde zwischen 1,8  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  über die Sinter Temperatur eingestellt. 10% Unterschied in den Eigenschaften wurde festgestellt. Das Optimum wurde bei einer Korngröße von  $\sim 3\mu\text{m}$  festgestellt. Die Probe mit 6 $\mu\text{m}$  Korngröße zeigte eine erhöhte Tetragonalität.

In [Ran01] wurde in Nb-dotiertem PZT mit 52% Zr-Gehalt die Korngröße zwischen 0,2  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$  eingestellt. Der Unterschied in den  $d_{33}$ -Werten lag für Korngrößen zwischen 0,2 und 3  $\mu\text{m}$  bei 30% und für Körner zwischen 1 und 3  $\mu\text{m}$  bei 12 %. Das Maximum des  $d_{33}$ -Wertes wurde für 3  $\mu\text{m}$  Körner gemessen.

Okazaki [Oka72] untersuchte die Effekte der Korngröße und der Porosität mit heißgepressten Proben an einer Mn-dotierten PZT-Zusammensetzung mit 51%Zr-Gehalt. Er stellte eine Erhöhung des Kopplungsfaktors  $k_p$  von 0,275 auf 0,47 für Körner von 1 bis 7  $\mu\text{m}$  fest. Er fand eine exponentielle Abhängigkeit mit der Porosität. 15% Porosität führt zu 30% des  $k_p$ -Wertes dichter Proben.

In [Hel00] brachte 2 mol% SKN-Dotierung eine Verdoppelung des  $d_{33}$ -Wertes im Vergleich zu undotiertem Material [Jaf71]. 30 % Unterschied in Großsignal-Dehnungswerten bei 3kV/mm wurde in einer Versuchsreihe mit Zr-Gehalt zwischen 48% und 58% gemessen. Ein Abfall in der Dehnung von 20% des maximalen Wertes wurde schon in einem Intervall von 4.5mol% Zr-Gehalt festgestellt. Dies weist auf die Schärfe der Suchintervalle hin.

Kungl [kun05] zeigte ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit der Dehnungswerte abhängig von Zr-Gehalt (51- bis 55% Zr-Gehalt). Von 40°C bis 160°C zeigt z.B. die PZT-Zusammensetzung mit 54% Zr-Gehalt eine Dehnungssteigerung von über 50%. Das Maximum der Dehnungseigenschaften verschob sich bei erhöhten Temperaturen zu erhöhten Zr-Gehalten. Weiterhin stellte er eine Verringerung der unipolaren Dehnungswerte durch Alterung der Proben im gepolten Zustand fest. Unterschiede in den Dehnungswerten lagen nach ein paar Tagen zwischen 2% und 10% abhängig von der Zusammensetzung.

In diesem Abschnitt wurden folgende Merkmale festgestellt, die für die Untersuchung von bleifreien Materialien von Bedeutung sind:

- Die Verbindungen mit Perowskit Struktur und nah an MPBs sollten priorisiert werden.
- Die Dehnungs- und Polarisationskurven sind wichtige „Fingerabdrücke“ des Materials. Damit können unterschiedliche Verhalten erkannt werden.
- Die Synthesewege bieten eine Vielzahl von Möglichkeiten, um die Eigenschaften zu steuern. Eine Steigerung der Dehnungseigenschaften bis zu 100% der ursprünglichen Werte ist durch geeignete Dotierung möglich.
- Die Prozessierung kann bis zu über 50% die Eigenschaften beeinflussen. Deswegen sind die Prozessbedingungen kritisch zu bewerten und systematisch zu variieren.

Im nächsten Abschnitt wird der Stand der Technik zu bleifreien Piezokeramiken vorgestellt.

Tab 2.1: Eigenschaften von bleihaltigen und bleifreien Piezokeramiken.

Material	$d_{33}$ (pC/N)	$k_p$ (%)	Epsilon (1kHz)	Tan $\delta$ (%) (1kHz)	Qm	Td T <sub>oh-T</sub> (°C)	Tc (°C)	$d_{33}^*$ (pm/V)	Quelle
<b>Bleihaltige Perowskite</b>									
Pb(Zr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> )O <sub>3</sub> undotiert	220	52	800	/	/	-	386	/	[Jaf71]
PT	56	45 (k <sub>33</sub> )	190	/	/	-	470	/	In [Eit03]
PZT "weich"	400-500	55	1600-2500	2,5-3	100	-	180-330	500-800	[VDE02]
PZT „hart“	200-250	50-55	800-1600	0,5-0,6	>300	-	250-300	250-400	[VDE02]
PMN-PT	690	73 (k <sub>33</sub> )	5000	/	75	-	160	/	In [Eit03]
PT-xBiScO <sub>3</sub> (MPB x=36%)	460	56	2000	2,5	/	-	450	650-700	[Eit03]
<b>Bleifreie Perowskite</b>									
BaTiO <sub>3</sub> Typ 400	100	23	700-1400	~1	400	0	100	~400	[VDE02]
BNT	74-120	25-42	500-600	/	~500	200	260-335	/	In [Pri05], [Eit03]
BKT (HP)	82	34	769	/	/	310	370-410	133	In [Röd09]
BNT-xBT (MPB ~x=6%)	120-176	21,2-36,7	600-825	~2-3	/	90-105	225-288	/	In [Röd09], [Shr07]
BNT-xBKT (MPB ~x=20%)	140-190	27-35	884-945	/	/	130-170	280-300	240	In Röd09]
88BNT-8BKT-4BT (MPB)	181	31,9	999	/	/	113	~260	270	In [Hir06], [Röd09]
KNN (Luft gesintert)	80	36	290-100kHz	~2-7	130	200	420	170	[Hae62], [Guo04a-c]
KNN (HP)	160	45	420-100kHz	~1,4	240	200	420	/	[Hae62]
NN	25-40	0-13,9	70-120	/	4-7	370	480	/	[Cas04], [Rez01]
KN	57	15-30	430-998	4,6-50	/	200	430	/	[Jaf71], [Kak04]
KNN+0,5%(Cu-KCN)	170	40	200	~1	1200	170	410	180	[Mat05]
KNN-xBT (x=2%)	104	29	1003	3,9	/	/	358	133	[Guo04c]
KNN+Sb,Ta,Li (LF4)	300	29 (k <sub>31</sub> )	1400	2,5	26	25	253	400	[Sai04], [Li07a-b]
KNN-LF4 texturiert	416	61	1570	/	/	25	253	750	[Sai04]
<b>Bleifreie Nicht-Perowskite</b>									
LiN Ilmenit (Einzelkristall)	6	23 (k <sub>33</sub> )	27,8	/	10000	/	1150	/	In [Eit03]
Sr <sub>2</sub> (Nb <sub>0,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> )O <sub>7</sub> Pyrochlor	2,6 (d <sub>24</sub> )	/	75 (1MHz)	/	/	/	820	/	In [Eit03]
PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (WB)	85	7	225	1	15	/	570	/	In [Hae99]
Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>4,5</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (Bi-Layered)	18	2	140	/	100	/	~600	/	In [Eit03]

PT: Bleititanat; PZT: Bleizirkonattitanat; PMN: Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>; BNT: Bismuthnatriumtitanat; BT: Bariumtitanat; BKT: Bismuthkaliumtitanat; KNN: Kaliumnatriumtitanat; NN: Natriumtitanat; KN: Kaliumtitanat; KCN: K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>23</sub>; LiN: Lithiumniobat; WB: Wolframbronze

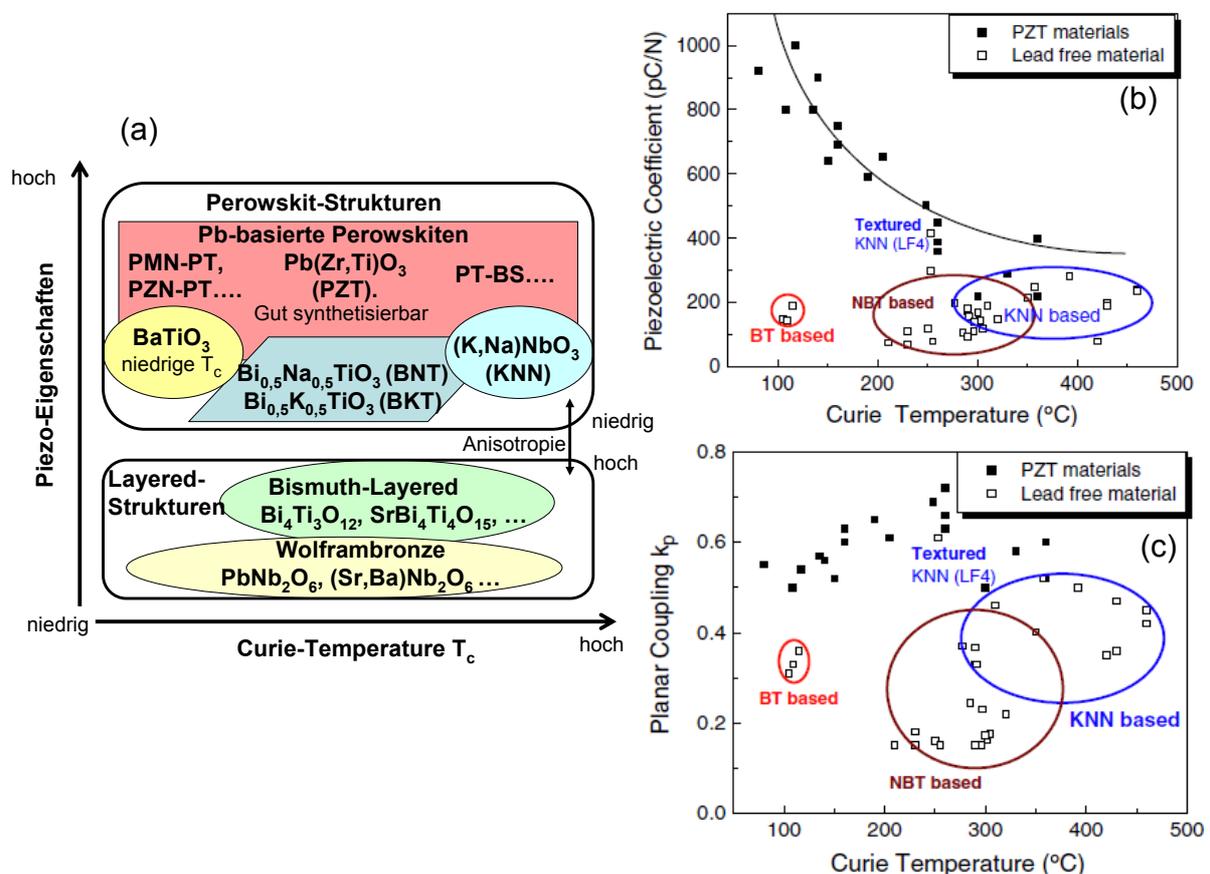
## 2.4. Bleifreie Piezokeramiken

In diesem Abschnitt werden wesentliche Erkenntnisse und der Stand der Technik zu bleifreien Piezokeramiken dargestellt. Ein ausführlicher Überblick ist aus [Jaf71], [Dem02], und den Artikeln [Pri05], [Tak05], [Shr07] und [Röd09] zu entnehmen.

### 2.4.1. Stand der Technik und Literaturübersicht

Die Anzahl der Veröffentlichungen ist in den letzten Jahren drastisch gestiegen, wie in Abbildung 2.1-a zu sehen war. Die meisten Veröffentlichungen befassen sich mit der Synthese und Charakterisierung von Hauptsystemen und dotierten Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Prozessbedingungen. 80% der Patentanmeldungen basieren auf den zwei Hauptsystemen KNN (Alkali-Niobaten) und BNT (Bismuth-Natrium-Titanat). Ab 2005 wurden erste Ergebnisse an einfachen bleifreien piezokeramischen Komponenten, wie medizinischen Ultraschall-Wandlern [Wol05] oder Sensoren [Mot05] im KNN-System oder Ultraschall-Schweißern [Cho06], Moonie-Aktoren [Lam06] oder Sensoren [Yao06] im BNT-System, veröffentlicht.

In Abb. 2.10 sind unterschiedliche bleifreie und bleihaltige Materialsysteme in Abhängigkeit der Piezo-Eigenschaften und der Curie-Temperatur verglichen.



**Abb. 2.10:** Klassifizierung der Materialsysteme in Abhängigkeit ihrer Piezoaktivität und der Curie Temperatur  $T_c$  nach [Mat05] (a). Werte von  $d_{33}$  und  $k_p$  bei Raumtemperatur für bleifreie und bleihaltige Zusammensetzungen (b) (c) [Shr07].

Tabelle 2.1 fasst wesentliche Eigenschaften von bleihaltigen und bleifreien Verbindungen zusammen.

Wolframbronzen- oder Bismuth-Layer-Strukturen zeigen im Vergleich zu perowskitischen Verbindungen zwar hohe Curie-Temperaturen aber niedrigere Piezoeigenschaften. Zusätzlich sind diese Materialien wegen ihrer Anisotropie schwer zu sintern. Deswegen werden diese Strukturen in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Bleifreie Perowskite haben im Vergleich zu bleihaltigen Verbindungen geringere Piezoeigenschaften, eine niedrigere Curie-Temperatur oder weisen im Anwendungstemperaturbereich eine Reihe von polymorphen Phasen-Übergängen (PPTs) auf, die ihre Nutzbarkeit einschränkt. Dies ist zum Beispiel der Fall bei  $\text{BaTiO}_3$ , das eher in Kondensatoren- und PTC- statt in aktorischen Anwendungen verwendet wird.

Die bismuthhaltigen Verbindungen BNT und BKT zeigen eine hohe Koerzitivfeldstärke  $E_c$ , sind schwer mit Sintertemperaturen von über  $1200^\circ\text{C}$  zu sintern und weisen hohe Leckströme auf. Die Kombination der Endglieder BNT und BKT mit BT ergeben eine Reihe von interessanten Mischkristall-Verbindungen, wie in [Tak05], [Hir06] und [Röd09] gezeigt und in Tabelle 2.1 aufgelistet. MPBs wurden bei 6mol%-BT und zwischen 16-20mol%-BKT in BNT gefunden. Zusammensetzungen zeigen in diesen Bereichen ausgeprägte Piezoeigenschaften aber niedrige Depolarisationstemperaturen  $T_d < 190^\circ\text{C}$  mit einem ferroelektrisch-antiferroelektrischen Phasenübergang, was die Anwendung solcher Zusammensetzungen wegen starker Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften einschränkt.

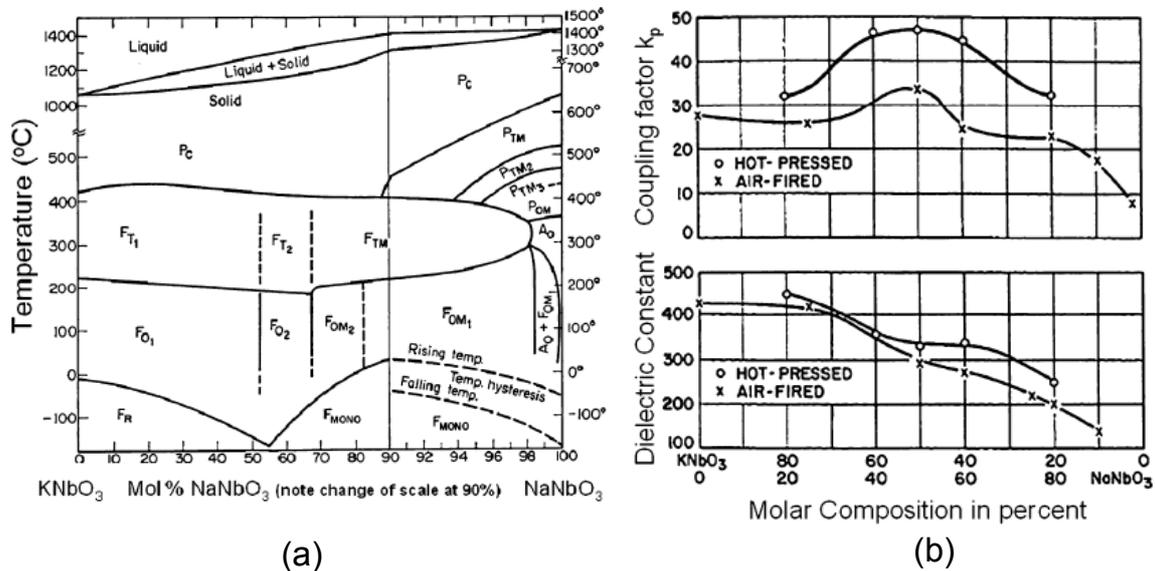
Das KNN-System ist ein weiteres vielversprechendes bleifreies Materialsystem [Pri05] und ist seit der Veröffentlichung von Saito [Sai04] in 2004 eines der am meisten untersuchten bleifreien Systeme. Saito und al. untersuchten das System  $(\text{Na,K,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$  und messen für die Zusammensetzung LF4  $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$  einen piezoelektrischen Koeffizient  $d_{33}$  von  $300\text{pC/N}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und eine Curie-Temperatur von  $253^\circ\text{C}$ . Durch eine Texturierung dieser Zusammensetzung mit RTGG (reactive-templated grain growth) wurden Dehnungswerte von über  $700\text{pm/V}$  (vergleichbar zu PZT-4) gemessen [Sai04]. Interessant ist, dass das texturierte Material eine temperaturunabhängige feldinduzierte Dehnung zeigt.

In dieser Arbeit wurden überwiegend Alkaliniobate untersucht. Deswegen wurden für die beiden folgenden Abschnitte meistens Beispiele aus dem KNN-System ausgewählt. Die Literaturdaten wurden zusammengefasst, um einen Vergleich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 und 5 zu ermöglichen.

### 2.4.2. Das KNN-System

Binäres System  $[K,Na]NbO_3$

Das Phasendiagramm des binären KNN-Systems ist Abbildung 2.11-a zu entnehmen.



**Abb. 2.11:** Phasendiagramm (a) und piezoelektrische Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante und Kopplungsfaktor) (b) des  $KNbO_3$ - $NaNbO_3$  (KNN) Mischkristallsystems. MPBs bei 52,5mol% und 83mol%  $NaNbO_3$  [Jaf71].

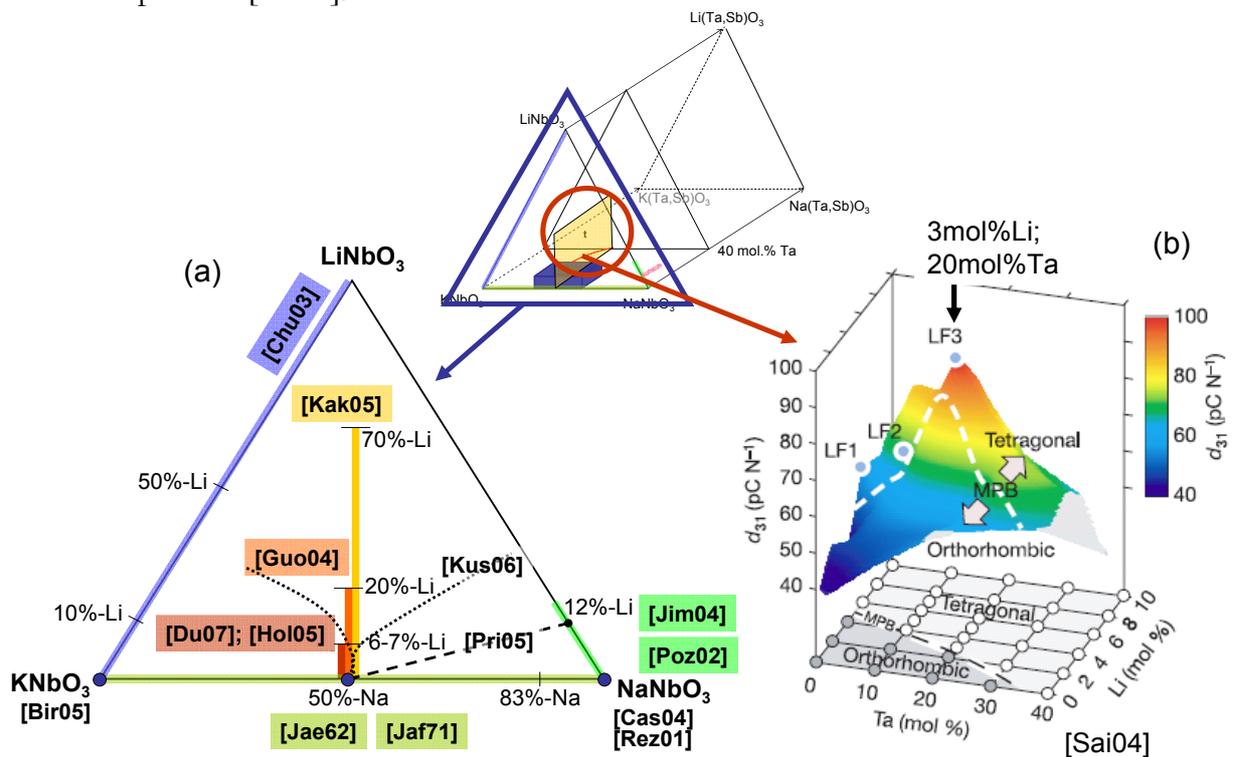
Das Endglied  $KNbO_3$  (KN) weist eine Curietemperatur von 435°C auf. Unterhalb der Curie-Temperatur treten Phasenübergänge mit ferroelektrischen Eigenschaften in tetragonal-orthorombischer Struktur bei 200°C und in orthorhombisch-rhomboedrischer Struktur bei -80°C auf, ähnlich wie die von  $BaTiO_3$  [Shi53].  $KNbO_3$  hat einen Schmelzpunkt von ~1058°C [Jaf71]. Die Herstellung von  $KNbO_3$  ist besonderes schwierig, weil die optimale Verdichtungstemperatur an Luft nah an dem Schmelzpunkt des Materials liegt, und weil Kalium schon ab 800°C abdampfen kann, was zur Bildung von Sauerstoff-Leerstellen und zur Bildung hygroskopischer Fremdphasen führen kann, die wiederum Leitfähigkeit hervorrufen [Jaf71], [Chu03], [Bir05]. Eine Alterung der Eigenschaften durch Reaktion mit Feuchte wurde beobachtet und eine Erhöhung der Verluste von 5% auf 50% festgestellt [Bir05].

Das Endglied  $NaNbO_3$  (NN) ist bei Raumtemperatur antiferroelektrisch mit orthorhombischer Struktur und weist eine Curietemperatur von 480°C auf [Shi54], [Jaf71]. Bei 370°C gibt es einen orthorombisch-tetragonalen (Oh-T) Phasenübergang [Shi54], [Rez01]. Die Sinteremperaturen liegen zwischen 1000°C beim Heißpressen (HP) [Cas04] und 1220°C bei Sinterung an Luft [Rez01]. Eine Polung von 5kV/mm bei 140°C-180°C induziert eine ferroelektrische und piezoelektrische Aktivität im Material, die bis 300°C besteht und mehrere Jahre metastabil bleibt [Cas03], [Rez01].

Im binären KN-NN (KNN) System liegen MPBs bei 52,7mol% und 83 mol%  $NaNbO_3$ . Zusätzlich gibt es zwei Phasenübergänge bei 200°C (orthorhombisch-tetragonal) und bei 420°C (tetragonal-kubisch).  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  hat eine

Schmelztemperatur von  $\sim 1140^\circ\text{C}$ . Bei einem Na-Gehalt von  $\sim 50\%$  weisen  $k_p$ - und  $d_{33}$ -Werte ein Maximum (Abb. 2.11-b) auf [Jaf71].

Um die Eigenschaften des reinen binären KNN-Systems zu verbessern, kann wie in [Sai04], [Den04] und [Non03] das Material mit Lithium, Tantal und Antimon modifiziert werden. In den letzten vier Jahren wurden immer mehr Untersuchungen an Zusammensetzungen dieses Multikomponentensystems veröffentlicht. Abbildung 2.12 zeigt farbige markierte Bereiche, die am intensivsten untersucht wurden. In Abb.2.12-a sind diese Bereiche für das quasiternäre Ternärsystem  $[\text{K},\text{Na},\text{Li}]\text{NbO}_3$  mit Angabe von Literaturdaten gekennzeichnet. Abbildung 2.12-b zeigt einen Bereich von Zusammensetzungen  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y]\text{O}_3$  mit ausgeprägten  $d_{31}$ -Werte bei Raumtemperatur [Sai04].



**Abb. 2.12:** Untersuchte Bereiche im System  $[\text{K},\text{Na},\text{Li}][\text{Nb},\text{Ta},\text{Sb}]\text{O}_3$  mit Angabe von Literaturdaten (a) für den quasiternären System  $[\text{K},\text{Na},\text{Li}]\text{NbO}_3$ . Bereich (b) von Zusammensetzungen  $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y]\text{O}_3$  mit ausgeprägten  $d_{31}$ -Piezokoeffizient durch Dotierung mit Li und Ta und mit Verlauf des orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergangs [Sai04].

### Quasiternäres System $[\text{K},\text{Na},\text{Li}]\text{NbO}_3$

$\text{LiNbO}_3$  wie  $\text{LiTaO}_3$  haben eine Pseudo-Ilmenitstruktur, die als stark verzerrte Perowskit-Struktur beschrieben werden kann. Sie zeigen eine hohe Curie-Temperatur ( $1150^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$ ) und zeichnen sich durch hohe Anisotropie der Piezoeigenschaften und eine hohe Koerzitivfeldstärke aus. Sie werden meist als Einzelkristalle für Hochtemperatur-Resonatoren oder optische Filter verwendet [Mou03].

In [Kak05] wurde  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  mit bis 70mol%  $\text{LiNbO}_3$  dotiert. Die optimale Sintertemperatur sinkt mit zunehmendem Li-Gehalt von  $1135^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$  [Kak05],

[Guo04a], [Hol05]. Die besten Piezo- $d_{33}$ -Eigenschaften wurden in den drei Artikeln zwischen 5 bis 7 mol%-Li-Gehalt festgestellt, in dem einen orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang gefunden wurde.

Dieser Phasenübergang wurde durch die Verzerrung des O-Nb-O-Winkels aufgrund des Einbaus des kleinen Li-Ions auf dem A-Platz der Perwoskitstruktur verursacht [Guo04a], [Kak05], [Hol05]. Die Curie-Temperatur wurde durch die Li-Zugabe erhöht, wobei die Temperatur des Oh-T-Übergangs verringert wurde [Guo04a]. Ab 8mol%Li entsteht eine tetragonale Wolframbronze-Phase  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ , die bei 20mol%-Li ein Hauptbestandteil ist [Guo04a], [Kak05]. Ab 20mol%-Li ist dazu die  $LiNbO_3$ -Phase vorhanden [Kak05].

In [Chu03] wurde das quasibinäre System  $KNbO_3$ - $LiNbO_3$  untersucht. Eine Zugabe von Lithium bis 5mol% verringert die Sinteremperatur von  $KNbO_3$  von 1054°C auf 950°C, verbessert die Verdichtung und begünstigt das Kornwachstum. Der Kopplungsfaktor  $k_p$  weist ein Maximum bei 5mol%-Li auf. Ab 10mol%-Li erscheint eine tetragonale  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ -Phase, die bei einem Li-Gehalt von 50% überwiegt [Chu03]. Bei einem Li-Gehalt über 50% dominiert die  $LiNbO_3$ -Phase.

In [Poz02] und [Jim04] wurden Verbindungen im  $NaNbO_3$ - $LiNbO_3$  System untersucht. Bis 14mol%- $LiNbO_3$  und über 95mol%- $LiNbO_3$  in  $NaNbO_3$  bildet sich ein Mischkristall. Zwischen 14mol% und 95mol%- $LiNbO_3$  liegen zwei getrennte Phasen vor [Poz02]. Unter 2mol%-Li verhalten sich die Zusammensetzungen wie das antiferroelektrische  $NaNbO_3$ . Ab 2mol%-Li sind die Zusammensetzungen ferroelektrisch. Zwischen 8mol% und 13mol%- $LiNbO_3$  besteht ein morphotroper Phasenbereich mit orthorhombischer und rhomboedrischer Struktur [Poz02]. Priya identifizierte in [Pri05] ein hohes Potential für die Zusammensetzung  $Li_{0,12}Na_{0,88}NbO_3$  und stellte die Hypothese von verbesserten Eigenschaften mit hohem  $d_{33}$  und hohem  $Q_m$  für Zusammensetzungen entlang der Linie  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ - $Li_{0,12}Na_{0,88}NbO_3$  auf (Abb. 2.12). Er fand verbesserte Piezoeigenschaften bei der Zusammensetzung  $(Li_{0,03}Na_{0,55}K_{0,42})NbO_3$ , die zusätzlich mit Erdalkali und Niob dotiert wurde.

Kusumoto stellte in [Kus06] hypothetisch ab der Zusammensetzung  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  gekrümmte Verläufe von MPBs dar (Abb.2.13), entlang deren in Abhängigkeit des K:Na-Verhältnisses und des Li-Gehaltes ausgeprägte Piezoeigenschaften vorliegen sollen.

### *Einfluss von Li und Ta*

$(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ -Zusammensetzungen wurden in [Hol05], [Sai06] und [Lin07a] mit bis 20mol%-Li und 40mol%-Ta evaluiert. Die besten Eigenschaften wurden jeweils bei ~3 bis 4 mol%-Li und ~20 bis 23 mol%-Ta erreicht. Die Temperatur des Oh-T-Phasenübergangs sinkt mit steigenden Li- und Ta-Gehalten und liegt für die optimale Zusammensetzung nah bei Raumtemperatur [Sai06], [Lin07b]. Die Curie-Temperatur wird durch Ta-Zugabe verringert und umgekehrt durch Li-Dotierung erhöht [Sai06], [Lin07a]. Die Sinteremperatur steigt mit Ta- und sinkt mit Li-Zugabe [Hol05], [Sai06], [Lin07a]. Ta-Dotierung verbessert den Widerstand und die Stabilität des Materials [Sai06]. Die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  steigt mit steigendem Li- und Ta-Gehalt [Lin07a].

### *Einfluss von Li und Sb*

Isovalente Substitutionen durch Li und Sb im KNN-System wurden in [Non03], [Zan06], [Zha06], [Zha07a] und [Lin07b] evaluiert. Lin zeigte im System  $(K_{1-x}Na_x)(Nb_{1-y}Sb_y)O_3$  [Lin07b], dass eine Sb-Substitution die Curietemperatur und die Temperatur des Oh-T-Phasenübergangs verringert. Bei 10mol%-Sb-Substitution liegt  $T_{oh-T}$  bei 109°C. Das Verhalten des Materials wandelt sich kontinuierlich mit steigendem Sb-Gehalt von einem „normalen“ Ferroelektrikum zum „Relaxor-Ferroelektrikum“ [Lin07b]. Die Bezeichnung „Relaxor“ weist auf die Tatsache hin, dass die Dielektrizitätskonstanten und die dielektrischen Verluste der Materialien mit einem Sb-Gehalt >10% im Gegensatz zu „normalen“ Ferroelektrika eine starke Dispersion in ihrem Temperaturverhalten zeigen. Ein ähnliches Verhalten sowie das Absinken von  $T_c$  und  $T_d$  mit zunehmendem Sb-Gehalt wurden ebenfalls an  $(Li_{0,12}Na_{0,88})(Nb_{0,9-x}Ta_{0,1}Sb_x)O_3$  Verbindungen mit einem Sb-Gehalt >4% beobachtet [Wan06]. Die besten  $d_{33}$ -Eigenschaften wurden mit einem Sb-Gehalt von 7mol% in [Lin07b] und mit einem  $LiSbO_3$ -Gehalt von  $\sim 5$ mol% in [Zan06] und [Zha06] festgestellt. Die Steigerung der  $d_{33}$ -Werte ist mit der Verschiebung von  $T_{oh-T}$  in Richtung Raumtemperatur korreliert, was sich in einer starken Temperaturabhängigkeit der Piezoeigenschaften widerspiegelt [Zan06], [Zha06], [Zha07a].

### *Kombinierte Einflüsse von Li, Ta und Sb*

Die bereits beschriebenen Phänomene finden sich auch wieder in [Min07], [Cha07], [Cha08]. Großsignal  $d_{33}^*$ -Werte von 490pm/V wurden in [Min07] bei der Zusammensetzung  $(Na_{0,52}K_{0,48}Li_x)(Nb_{1-x-0,05}Sb_xTa_{0,05})O_3$  mit einem  $LiSbO_3$ -Gehalt von 4-4,5mol% erreicht. Bei Variation des K:Na-Verhältnisses zwischen 40 und 60 mol%-Na wurden verbesserte Eigenschaften für eine ähnliche Zusammensetzung ohne Antimon  $[(Na_{0,58}K_{0,42})_{0,95}Li_{0,05}](Nb_{0,95}Ta_{0,05})O_3$  gefunden [Wu08]. Chang in [Cha07] untersuchte die Zusammensetzungen  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,96-x}Ta_xSb_{0,04})O_3$  mit einem Ta-Gehalt zwischen 0mol% und 40mol% und fand die besten  $d_{33}$ -Werte für ein Ta-Gehalt zwischen 15-20mol%. Mit steigendem Ta-Gehalt wurde die Korngröße kleiner, wie auch in [Sai06] beobachtet. Er untersuchte dann die Zusammensetzungen  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,80-x}Ta_{0,20}Sb_x)O_3$  mit einem Sb-Gehalt zwischen 0mol% und 6mol% [Cha08]. Die besten  $d_{33}$ - und  $k_p$ -Werte wurden bereits bei 0mol%-Sb erreicht. Mit steigendem Sb-Gehalt wurde der Oh-T-Phasenübergang weiter bis  $\sim 15^\circ C$  verschoben und die Korngröße nahm zu.

## **2.4.3. Strategien für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken**

Unterschiedliche Wege - wie in Abschnitt 2.3.4 dargestellt - können die Eigenschaften bleifreier Piezokeramiken stark beeinflussen. In diesem Abschnitt werden Beispiele aus der Literatur für bleifreie Verbindungen zusammengefasst.

### *- Substitutionen mit isovalenten Atomen.*

Beispiele mit isovalenten Li-, Ta-, und Sb- Substitutionen wurden im vorangegangenen Abschnitt 2.4.2 vorgestellt. In ähnlicher Weise kann zum Beispiel Lithium im BNT-

System eingesetzt werden. Dadurch wurden bei 6mol%-Li  $d_{33}$ -,  $k_p$ -Werte und die Sinterung verbessert [Lin06].

- *Kombinationen mit unterschiedlichen Randsystemen.*

Im KNN-System wurde die Zugabe von  $ABO_3$ -Randsystemen mit Erdalkali-Atomen intensiv untersucht [Guo04b], [Kos04], [Guo04c], [Cha06]. Sie bilden bis zu einem Gehalt von 20mol%  $BaTiO_3$  [Guo04b] und 33mol%  $SrTiO_3$  [Kos04] Mischkristalle mit KNN. Dadurch können Piezoeigenschaften, Kristallstruktur und Stabilität des Materials angepasst werden. Mit  $\sim 6$ mol%  $BaTiO_3$ -Zugabe oder 4mol%  $SrTiO_3$ -Zugabe wurde die Temperatur des Oh-T-Phasenübergangs auf Raumtemperatur geschoben. Mit  $SrTiO_3$ -Zugabe ändern sich die Eigenschaften von KNN von reinem Ferroelektrikum zum Relaxor [Kos04], [Guo04a]. In [Zha07b] wurde für die Zusammensetzung  $0,948(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,052LiSbO_3$  durch 1Ma%  $CaTiO_3$ -Zugabe die Temperatur des Oh-T-Phasenüberganges weit unter Raumtemperatur verschoben und stabile  $d_{33}$ -Werte von  $\sim 210$  pC/N zwischen  $-50^\circ C$  und  $200^\circ C$  erreicht.

- *Substitution oder Zugabe von einem oder mehreren heterovalenten Elementen.*

Durch Substitution mit heterovalenten Elementen können unterschiedliche Wirkungen entstehen. Elemente können in der Struktur eingebaut werden und schon ab 0,2mol% als Dotierung wirken, wie zum Beispiel mit Erdalkali Ca, Sr [Mal04], La-Fe-Komplexen [Kak03], [Kak04], Bi-Fe-Komplexen [Yos06], Mn [Kiz06], [Li07a], Cu [Li07b] oder Zn [Zuo06]. Die Eigenschaften des Materials wie Sinterverhalten, Koerzitivfeldstärke, Piezoeffizient oder mechanische Güte werden entsprechend verändert. Weiterhin können Elemente oder Verbindungen als Sinterhilfsmittel wirken. Verbesserte Eigenschaften wurden zum Beispiel durch 0,4-0,5mol% Zugabe von  $K_4CuNb_8O_{23}$  (KCN) oder  $K_2CuTa_{10}O_{29}$  (KCT) im KNN erreicht [Mat05].

- *Anpassung der Eigenschaften durch den Prozess.*

In [Du06] brachte allein für KNN die Anpassung der Sinterrampe auf 5K/min eine Steigerung von  $d_{33}$  und  $k_p$  um 20% bis 25%. Ebenfalls wurde durch Anpassung der Polungstemperatur, des elektrischen Feldes bei der Polung und der Haltezeit eine mehrfache Steigerung der  $k_p$ -,  $k_t$ - und  $d_{33}$ -Werte erzielt [Du07]. Die besten Eigenschaften wurden für die Zusammensetzung  $0,94(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3-0,06LiNbO_3$  bei den Polungsbedingungen 3,5kV/mm,  $120^\circ C$  und 30 min erreicht. Die Eigenschaften des Materials können weiter durch Anpassung der Stöchiometrie [Wan05], [Kim07] oder durch das Sinterverfahren mit SPS [Wan04] angepasst werden.

- *Texturierung.*

Die Texturierung bietet eine Chance in Bismuth-Layered-Strukturen und Perowskiten die Piezoeigenschaften sogar zu verdoppeln, wie im Review-Artikel [Kim06] zusammengefasst. Herausforderungen für die Texturierung sind die Herstellung geeigneter Keime, sowie die Kontrolle der Mikrostruktur durch das Verdichtungsverhalten, durch die Reaktionen, und durch die Diffusionsmechanismen während des Sinterns. Wenn es gelingt, können, wie in [Sai04] veröffentlicht, Großsignaldehnungswerte von über 700pm/V erreicht werden.

## 3. Experimentelle Vorgehensweise und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue CHTE-Herstell- und Charakterisierungsmethodik entwickelt. Diese wurde dann benutzt, um neue bleifreie Piezokeramiken herzustellen. Als erste Schritte waren notwendig:

- Die Eignung und Aussagekraft der Prozessschritte in der CHTE-Methodik zu evaluieren.
- Die Ergebnisse aus konventionellen und aus CHTE- hergestellten Materialien zu vergleichen.

Dafür wurden herkömmliche Synthese- und Charakterisierungs-Methoden der Keramikindustrie angewendet. Referenz-Materialien und Referenzproben wurden konventionell hergestellt und charakterisiert. Die verwendeten Methoden und Materialien werden in diesem Kapitel vorgestellt. Die neu entwickelte CHTE-Methodik ist im Kapitel 4 ausführlich erläutert. Im Folgenden sind unter „Referenzproben“ Probenkörper bezeichnet, die mit der konventionellen keramischen Mischoxidroute hergestellt wurden. „Kombinatorische Proben“ sind Probenkörper, die unter vereinfachten und beschleunigten CHTE-Prozessschritten entstanden sind.

### 3.1. Materialien

#### 3.1.1. Rohstoffe und Randsysteme

Die entwickelte Methodik basiert auf pulvrigen Rohstoffen mit keramischem Grad. Es wurden sowohl kommerziell erhältliche Oxide, Karbonate und Salze wie auch vorreagierte Ausgangspulver verwendet. Im Rahmen von kombinatorischen Untersuchungen ist eine Vielzahl an Elementen zu testen. Tabelle A1 im Anhang A listet die verwendeten Rohstoffe und Randsysteme und deren Pulverspezifikationen auf. Die Elemente Pb, Zr, Ti, Li, K, Na, Nb, Ta, Sb, wurden als Hauptkomponenten verwendet. Zusätzlich wurden vorreagierte Randsysteme wie z.B.  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$  verwendet.

### 3.1.2. Referenzmaterialien und Referenzproben

#### *Referenzmaterialien*

Die folgenden dotierten Zusammensetzungen mit ausgeprägten Dehnungseigenschaften wurden als Referenzmaterialien ausgewählt:

- Im bleihaltigen PZT-System: eine für Aktorik geeignete dotierte Zusammensetzung PZT-SKN [Hel01a],[Hel01b] [Hel03]  
 $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3\text{-}0,02\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$
- Im bleifreien KNN-System die aus [Sai04] abgeleiteten Zusammensetzungen:  
 $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$  (LF4-86)  
 $(\text{K}_{0,43}\text{Na}_{0,53}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,81}\text{Ta}_{0,11}\text{Sb}_{0,08})\text{O}_3$  (LF4-81)

Anhand dieser Zusammensetzungen wurden die Tauglichkeit der Reaktivsinterung geprüft, die Prozessschritte der zu entwickelnden kombinatorischen Methodik getestet und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften bewertet. Durch die Dotierung reagieren diese Zusammensetzungen gegenüber Variationen der Prozessführung sehr empfindlich. Zusätzlich konnte ein erster Vergleich zwischen PZT und bleifreiem KNN stattfinden.

Die Synthese der Kalzinate erfolgte im Attritor und Planetenkugelmühle, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die Eigenschaften aus der Literatur konnten erreicht werden und sind dem Abschnitt 4.1 zu entnehmen.

Auf der Suche nach neuen bleifreien Verbindungen werden neue undotierte Grundsysteme untersucht. Zum Nachweis der CHTE-Methodik wurden die in der Literatur [Jaf71] bekannten binären Systeme Bleizirkonat-Bleititanat (PZ-PT oder sog. PZT) und Kaliumniobat-Natriumniobat (KN-NN oder sog. KNN) ausgewählt. In diesen binären Systemen wurden zunächst undotierte Referenz-Zusammensetzungen konventionell synthetisiert und charakterisiert. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 4 Abschnitt 4.5 mit denen aus der CHTE-Methodik verglichen.

#### *Referenzproben*

Neben Referenzmaterialien wurden unterschiedliche Referenzproben und Testproben von reinen Dielektrika bis zu Ferroelektrika ausgewählt. Sie wurden benutzt, um die Charakterisierungsstrategie zu entwickeln und zu trainieren. Da im Projekt neue Materialsysteme und technologisch nicht optimierte Proben untersucht werden mussten, waren Besonderheiten im Dehnungs- und Polarisationsverhalten zu erwarten. Ursachen können unter anderem an Leitfähigkeitseffekten, unterschiedlichen intrinsischen und extrinsischen Beiträgen und in Defekten wie Porosität liegen.

## 3.2. Konventionelle Prozesse

### 3.2.1. Pulversynthese und Probenpräparation

#### *Konventionelle Pulveraufbereitung*

Alle Referenzproben wurden über die konventionelle pulvertechnologische Route hergestellt [Ham98]. Die Pulver für die Herstellung der Zusammensetzungen bestanden aus den jeweiligen Oxiden oder Karbonaten in entsprechenden Mengenverhältnissen. Hierbei wurden zwei Mischaggregate benutzt.

- Eine Planetenkugelmühle der Firma Fritsch wurde für Einwaagen zwischen 20 und 100g verwendet. Die Pulver wurden in Polyamid Behältern mit yttriumstabilisierten  $ZrO_2$ -Mahlkugeln von 2 und 10 mm-Durchmesser und mit Isopropanol als Mahlmedium bei 800 rpm für 3 bis 10 Stunden gemahlen. Die Trennung der Pulversuspension von den Mahlperlen erfolgte mit Hilfe eines Siebes.
- Die Aufbereitung von Chargen über 100g erfolgte in einem im Haus aufgebauten Attritor mit einem Motor von AEG (0,37kW), einem Doppelwandkühlsystem von VMA-Getzmann und mit Behältern und Rührwerk aus Polyamid. Das Pulvergemisch wurde mindestens 2 Stunden lang bei 800-1000 rpm mit Isopropanol als Mahlmedium und yttriumstabilisierten  $ZrO_2$ -Mahlkugeln (2mm Durchmesser) attritiert.

Anschließend erfolgte die Trocknung durch Abdampfung des Isopropanols im Rotationsverdampfer und dann mindestens 12 Stunden lang bei 120°C im Trockenschrank. Vor der Kalzination wurden die Pulver gemörsert oder gesiebt.

Die Kalzination fand an Luft zwischen 750°C - 850°C mit 2 bis 5 Stunden Haltezeit und Aufheizraten von 2 bis 5K/min in geschlossenen  $Al_2O_3$  Tiegeln in Kammeröfen der Fa. Nabertherm statt.

Vor der Formgebung wurde das Kalzinat ein zweites Mal in der Planetenkugelmühle bzw. im Attritor für mindestens 1 Stunde gemahlen und anschließend getrocknet. Ziel ist eine monomodale Korngrößenverteilung mit  $d_{50} \approx 1 \mu m$  zu erreichen.

#### *Formgebung, Sinterung und Hartbearbeitung*

PZT-Referenzproben wurden als Zylinder von 12 mm Durchmesser und 14 mm Höhe uniaxial bei 300 bar und dann kaltisostatisch bei 500 bar gepresst. Als alternative Formgebung wurden für PZT- und KNN-Referenzproben Tabletten von 10mm Durchmesser und 1 bis 2mm Dicke uniaxial bzw. uniaxial und isostatisch verpresst.

Die Verdichtung der Proben erfolgte über druckloses Sintern an Luft in geschlossenen  $Al_2O_3$ -Kapseln in Kammeröfen der Fa. Nabertherm. Die Aufheizrate bis zu einer Sintertemperatur zwischen 900°C und 1200°C betrug 2 bis 5K/min mit einer Haltezeit zwischen 2 bis 10 Stunden. Die Probe ist von den  $Al_2O_3$ -Trägern durch Pulverbett eines ähnlichen Materials oder mit  $ZrO_2$ -Pulver getrennt.  $Al_2O_3$ -Tiegel und Kapsel wurden vor thermischen Prozessen mit Materialien aus ähnlichen Zusammensetzungen kontaminiert.

Nach dem Sintern wurden mit einer Diamanttrennscheibe aus den Zylindern Scheiben von 1 bis 2 mm Dicke gesägt. Die oberen und unteren Scheiben wurden nicht weiter charakterisiert, um mögliche Effekte einer Sinterhaut zu vermeiden. Die Tabletten-

Oberfläche wurde nach dem Sintern geschliffen. PZT-Proben wurden dann bei 500°C für 4 Stunden wärmebehandelt. Kombinatorische Proben wurden ohne weitere Hartbearbeitung mit Sinterhaut elektrisch und elektromechanisch charakterisiert. Die Kontaktierung der Referenzproben erfolgte mit gesputterten Gold-Elektroden (ca. 80-90 nm Schichtdicke). Als Alternative und wegen der hohen Kosten der Goldelektroden wurde eine an Luftgetrocknete Silberpaste für kombinatorische Proben verwendet (Acheson Electrodag® SP-413, ca. 20-50µm Schichtdicke). Unterschiede zwischen den beiden Metallisierungsvarianten wurden anhand von frisch kontaktierten PZT-Referenzproben geprüft. Eine leichte Eindringung der Messspitze in dick gepinselten Silberelektroden wurde festgestellt. Dies kann zu einer Verfälschung der Dehnungswerte während der Großsignalmessungen bei den ersten beiden Zyklen von bis zu 20% führen. Dennoch wurde wegen der Kosten- und Zeitaufwandsvorteile entschieden, Silberpasten für die kombinatorischen Proben zu verwenden. Die relativen Vergleiche zwischen den Proben waren dadurch nicht beeinträchtigt.

### 3.2.2. Charakterisierungsmethoden

#### *Pulvercharakterisierung: Korngröße und BET*

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde ein Laser-Granulometer Mastersize 2000M/Malvern benutzt. Das Pulver wurde vorab weitestgehend mit Ultraschall für 1 min behandelt, um Agglomerate zu vermeiden. PZT wurde in Wasser gemessen, wobei alle alkali-basierten Pulver in Alkohol gemessen wurden. Die N<sub>2</sub>-Adsorption für die BET Pulveroberfläche wurde mit einem „Micromeritics ASAP 2010“-Gerät gemessen. Das Pulver wurde vorab bei 300°C für 3h erhitzt und vor der Messung eingewogen, um die spezifische Oberfläche zu berechnen.

#### *Dilatometrie*

Für die Bestimmung des Sinterverhaltens unterschiedlicher Materialien wurden Dilatometer-Untersuchungen (Bähr-Dilatometer DIL802A) mit uniaxial und isostatisch gepressten Zylindern mit den Abmessungen 6x6 Millimeter durchgeführt. Die Korrekturkurve wurde mit einem Saphir erstellt.

#### *Porosität*

Nach dem Sintern wurden die Dichte und die offene Porosität der Probe nach Norm EN623 mit der Auftriebsmethode bestimmt. Die Proben wurden unter Vakuum mit destilliertem Wasser infiltriert. Unter Betrachtung der Fehlerquellen bei einer sorgfältigen Durchführung der Messungen ist eine bis etwa 0,5% genaue Bestimmung der Dichte möglich.

Zusätzlich wurde die geometrische Dichte auf Basis der Abmessungen und des Gewichtes der Probenkörper berechnet.

#### *Licht und Elektronenmikroskopie*

Die Untersuchung der Mikrostruktur, Korngrößenverteilung und Porosität wurden an gesinterten Massivproben durchgeführt. Proben wurden in Epoxyharz eingebettet und

dann keramographisch präpariert. PZT-Proben wurden dann chemisch mit einer HCl-Lösung mit 5 Tropfen HF für 5 s bis 20 s geätzt. KNN-Proben wurden 100°C bis 200°C unterhalb der Sintertemperatur thermisch geätzt.

Die Aufnahme der Gefügebilder erfolgte mit einem Lichtmikroskop (Zeiss TM Axioplan). Die Partikelgrößen und deren Verteilung wurden mittels quantitativer Gefügeanalyse (Zeiss TM Axiovision) bestimmt. Zusätzlich wurden REM-Bilder an einem Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (REM, Leo TM Supra 35 VP) an geschliffenen Proben und an Bruchflächen genommen.

#### *Röntgenbeugung*

Zur Bestimmung der kristallinen Phasen wurden Röntgenuntersuchungen mit einem „Siemens-D500-Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano-Optik“ und mit einem „Brucker-AXS- D8“-Diffraktometer durchgeführt.

Die Cu-K-alpha-Strahlung (1,5406Å) wurde mit Hilfe eines Sekundärmonochromators selektiert. Die Identifikation der kristallinen Phasen erfolgte anhand der JCPDS-Karteien. Winkelbereiche zwischen 10 Grad und 80 Grad und insbesondere zwischen 20 Grad und 50 Grad wurden bewertet. Die Aufnahmen wurden an kalzinierten Pulvern oder gesinterten Probenkörpern durchgeführt. Gesinterte Proben wurden getrennt oder geschliffen und dann im Ofen bei 500°C wärmebehandelt, um eine Texturierung durch Hartbearbeitung zu eliminieren. Kombinatorische Proben aus Materialbibliotheken konnten wegen des Einbettungsmaterials nicht wärmebehandelt werden, und wurden nach dem Schleifen ohne weitere Behandlung charakterisiert.

### **3.2.3. Elektrische und elektromechanische Charakterisierung**

#### *Kleinsignal Impedanzmessungen*

Ein Impedanzanalysator HP4294A der Fa. Agilent für Frequenzbereiche zwischen 40 Hz bis 10 MHz wurde verwendet. Das Messprinzip basiert auf einer sich selbst ausgleichenden Brückenschaltung. Die Amplitude des angelegten elektrischen Feldes beträgt bei allen Messungen 1V/mm. Standardmäßig wurden die Proben bei 1 kHz gemessen. Zusätzlich wurden automatisiert über eine LabVIEW-Anwendung Messungen bei 40Hz, 100 Hz, 10 kHz und 1MHz durchgeführt. Jeweils wurden die Kapazität, die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  und der Verlustwinkel  $\tan(\delta)$  nach IEEE-Standards bestimmt. Die relative Messgenauigkeit des Impedanzanalysators beträgt bei optimalen Bedingungen weniger als 1%. Jedoch an den Grenzen der Messbereiche beträgt die Ungenauigkeit bis zu 10%. Fehler bis zu 15% können durch mangelnde Qualität der Proben auftreten. (z.B. wegen nicht ausreichender Planparallelität, Abweichungen in der Fläche der Elektroden oder in der Qualität des elektrischen Kontakts). Dies betrifft insbesondere die kombinatorischen Proben. Es wurde eine größere Fehlerstreuung bei der KNN-Referenzprobe als bei der PZT-Referenzprobe beobachtet. Der Grund könnte auf das Material selbst zurückzuführen sein, da auch bei einer Messung der KNN-Referenzprobe direkt am Impedanzanalyser kein stabiler Messwert ermittelt werden konnte. Die unteren Frequenzen (40Hz und 100Hz) weisen größere Streuung auf.

*elektromechanische Großsignal-Messungen*

Hier wurden simultan Dehnungs- und Polarisationskurven bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der anliegenden Feldstärke aufgenommen. S(E)- und P(E)-Kurven wurden bereits im Kapitel 2 Abb. 2.8 schematisch dargestellt. Messungen an Referenzproben erfolgten an einem intern aufgebauten Einzelmessplatz an Scheiben von 5 bis 12 mm Durchmesser und 1 bis 3 mm Dicke. Die Ansteuerung und Datenerfassung erfolgt zentral über einen PC mit DAQ-Karte und LabVIEW-Anwendung. Eine Hochspannungsquelle (Treck Inc., Modell 10/10B) liefert eine Spannung von bis zu 10 kV, was elektrischen Feldern bis zu 5kV/mm bei 2mm dicken Proben entspricht. Zur Vermeidung von Überschlägen wurden die Probenkörper mit Silikonöl benetzt. Ein Wegaufnehmer Heidenhain CT2501 erfasst die Dehnung parallel zum angelegten elektrischen Feld. Die Metallspitze des Messtasters gewährleistet den elektrischen Kontakt mit der Probe. Der Absolutfehler des Wegaufnehmers beträgt 30 nm im Temperaturbereich von 19°C bis 21°C. Für die Messung der Polarisation wurde eine Integratorschaltung verwendet. Die Ladungen an den Elektroden der Proben sind in den Kondensator eines Rückkopplungskreises einer Integratorschaltung überführt und in eine repräsentative Spannung gewandelt. Aus der gemessenen Ladung  $Q$  und der Fläche  $A$  der Elektrode wird die Polarisation berechnet ( $P = Q/A$ ) [Gün05].

Die Proben wurden jeweils mit Dreieckssignalen bei 1, 2, 3 und 4 kV/mm bei einer Frequenz zwischen 25-100 mHz 3 bis 5 Mal zyklisiert. Im Fall eines Durchschlages hört die Messung sofort auf. Während dieser Messreihe erfolgt eine Polung der Probe bei Raumtemperatur. Unmittelbar danach wurden die Proben mit 3 bis 5 Zyklen unipolar angesteuert. Die bipolaren und unipolaren Dehnungseigenschaften der Proben wurden bei jeder Ansteuerung ab dem zweiten Zyklus ausgewertet. Der erste Zyklus liefert Auskunft über den Polungszustand der Keramik und über die remanente Dehnung. Bei jedem Zyklus wurde die Messkurve auf ein möglicherweise aufgetretenes Offset korrigiert. Eine hinreichende Polung und Stabilität in der Keramik ist erreicht, wenn bei einem gegebenen elektrischen Feld die Abweichungen zwischen den Messzyklen vernachlässigbar klein sind. Die Materialien wurden standardmäßig bei 2kV/mm bewertet. Die Form der Dehnungs- und Polarisationskurven wurde weiterhin beobachtet.

Aus den relativen Dehnungswerten wurden die Dehnungskoeffizienten  $d_{33}^*$  (in [pm/V]) berechnet, indem die gemessenen relativen Dehnungen  $S_i$  auf die Feldstärke  $E_i$  bezogen wurden. Dieser Koeffizient unterscheidet sich zu dem in der Literatur gegebenen piezoelektrischen Koeffizient  $d_{33}$  dadurch, dass die Proben hier bei hohen elektrischen Feldstärken ( $>0,5\text{kV/mm}$ ) und im Niederfrequenz-Bereich angesteuert wurden. Die gesamte Dehnung hängt in diesem Fall von intrinsischen und extrinsischen Beiträgen ab.

### 3.3. Suspensionsverfahren

Keramische Pulver werden häufig als Suspensionen weiterbearbeitet und durch Foliengießen, Extrusion oder durch Spritzguss in Form gebracht. Die Eigenschaften der Suspensionen werden durch die organische Rezeptur angepasst.

Für die Entwicklung der CHTE-Methodik wurden trockene, pulverige sowie nasstechnologische Aufbereitungsrouten evaluiert. In diesem Abschnitt werden die Prozessschritte für die Vorbereitung und Charakterisierung der Suspensionen erläutert. Die Bewertung der technologischen Aufbereitungsrouten für den CHTE- Prozess befindet sich im Kapitel 4 Abschnitt 4.2.

#### *Suspensionen*

Versuche wurden an  $ZrO_2$ -,  $TiO_2$ -,  $PbO$ -,  $Al_2O_3$ -  $KNbO_3$ - und  $NaNbO_3$ -Pulvern durchgeführt.

Drei Ansätze wurden ausführlich untersucht und evaluiert:

- Basierend auf Ethylcellulose (EC) und Polyvinylbutyrat (PVB) mit organischem Lösemittel [Kir04]
- Basierend auf Thermodispersionen mit Wachs [Mar04]
- Basierend auf wässrigen Suspensionen mit Polyethylenglycol (PEG) stabilisiert [Eib05].

Suspensionsrezepturen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind dem Abschnitt 4.2.2 zu entnehmen. Ausschlaggebend für die Bewertung der Suspensionen und die Auswahl des organischen Systems waren die Stabilität der Suspensionen, die Universalität für die verwendeten Rohstoffkomponenten und die Kompatibilität mit den Prozessschritten der CHTE-Methodik. Der Feststoffgehalt wurde zwischen 30 und 60 vol% und die dynamische Viskosität zwischen 10 Pa.s und 500 Pa.s eingestellt.

#### *Suspensionsaufbereitung*

Die Suspensionsaufbereitung erfolgte mit einem Dissolver der Firma Dispermat, mit einem Mischgerät SpeedMixer™ DAC 150FV der Firma Hauschild, und mit einer Rüttelmühle IKA Vibrax VXR. Die Auswahl des Aggregates hängt ab vom organischen System, von der Rezeptur, und von den rheologischen Eigenschaften der Suspensionen. Dispergator und Binder wurden zuerst miteinander gemischt und das Pulver dazu gegeben. Im Wachssystem führte eine Vorbehandlung der Oberfläche des Pulvers mit dem Dispergator zu einer besseren Dispersionsqualität und erhöhtem Füllstoffanteil.

#### *Suspensionscharakterisierung*

Die Anwesenheit von unerwünschten Agglomeraten zwischen 5 bis 20  $\mu m$  wurde mit einem Grindometer überprüft. Die rheologischen Eigenschaften wurden mit einem Rheometer der Fa. Physika mit Ringspaltgeometrie für organische Systeme und Platte-Platte Geometrie für Thermodispersionen oder wässrige Systeme bestimmt. Fließverhalten wurde qualitativ mit einem Fließbecher untersucht. Stabilität und Dosierbarkeit wurden abhängig von der Zeit, der Temperatur (für Thermodispersionen) und der Dosiereinrichtung qualitativ bewertet.

### 3.4. Technologische Evaluierung der Prozessschritte

In der keramischen Aufbereitung sind die Prozessschritte Mischen, Dosieren, Formgebung unabdingbar. Für den Aufbau der CHTE-Methodik war es notwendig, unterschiedliche Verfahren in den unterschiedlichen Prozessschritten miteinander zu vergleichen und zu evaluieren. Ausführliche Untersuchungen wurden in [Mar04] und [Nöt06] durchgeführt.

#### *Mischprozess*

Unterschiedliche Mischaggregate wurden untersucht:

- Rührer mit Rührwerkzeugen unterschiedlicher Geometrien (Pallen, Anker, Ogiven, Dissolverscheibe)
- Statische Mischer mit Wendelmischer- und Flussinverter-Mischrohren [Vie04], [Mix04]
- Mischgerät SpeedMixer™ DAC 150FV basierend auf das „Dual Asymmetric Centrifuge“-Prinzip [Aus05]
- Kugelmühle mit Mahlkugeln als Referenzaggregat.

Die Effektivität des Mischprozesses wurde durch Bewertung der Mischgüte evaluiert [Sta57], [Som84], [Ree95].

- Eine erste makroskopische Abschätzung der Mischtechnologien und Anpassung der Prozessparameter erfolgte mit Farbttests.
- Die mikroskopische Mischgüte wurde wie in [Mat04] durch Zumischung von Suspensionen aus Zirkonoxid und Aluminiumoxid evaluiert. Zirkonoxid und Aluminiumoxid reagieren bei einer Sinteremperatur von 1500°C nicht miteinander. Die Mischqualität wurde anhand von lichtmikroskopischen Schliffbildern nach dem Sintern beurteilt. Zirkonoxid erscheint hell, während Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dunkel aussieht.
- Weiterhin wurde, analog zu [Rie71], für das PZT-System die Mischgüte durch den Einfluss auf die Sinterdichte evaluiert.

Parameter wie Drehzahl, Mischzeit, Viskosität und Ausgangszustand der Suspensionen, Behälter-Geometrie und –Größe sowie Mischwerkzeug wurden bei der Beurteilung berücksichtigt.

#### *Dosierprozess*

Volumetrische und gravimetrische Dosierprozesse wurden untersucht. Die Dosiergenauigkeit, der Zeitaufwand und die Universalität des Dosiervorganges für die keramischen Stoffe wurden als Auswahlkriterien definiert.

#### *Formgebung und Qualität der Probenkörper*

Die Formgebung erfolgte durch Gießen, Druckguss, Freeforming oder Pressen. Ziel ist es, einen stabilen Probenkörper ohne Defekte und Entmischung mit einer hohen Grunddichte herzustellen. Zusätzlich sollten Form und Qualität der Probenkörper zur weiteren Charakterisierung tauglich sein.

## 4. Aufbau und Evaluierung einer geeigneten CHTE-Methodik

### 4.1. Anforderung an die CHTE-Methodik

Voraussetzung im Rahmen dieser Arbeit war der Aufbau einer CHTE-Methodik nah an konventionellen Misch-Oxid-Verfahren für die Entwicklung von Piezokeramiken. Die Synthese sollte auf oxidischen Rohstoffen basieren. Die Charakterisierung sollte Auskünfte über das Dehnungsverhalten geben. Eine mehrfache Beschleunigung im Vergleich zu konventionellen Prozessen sollte erreicht werden. Die Methodik sollte sowohl für ein breites Screening von bleifreien Materialsystemen als auch für die Optimierung von Zusammensetzungen tauglich sein.

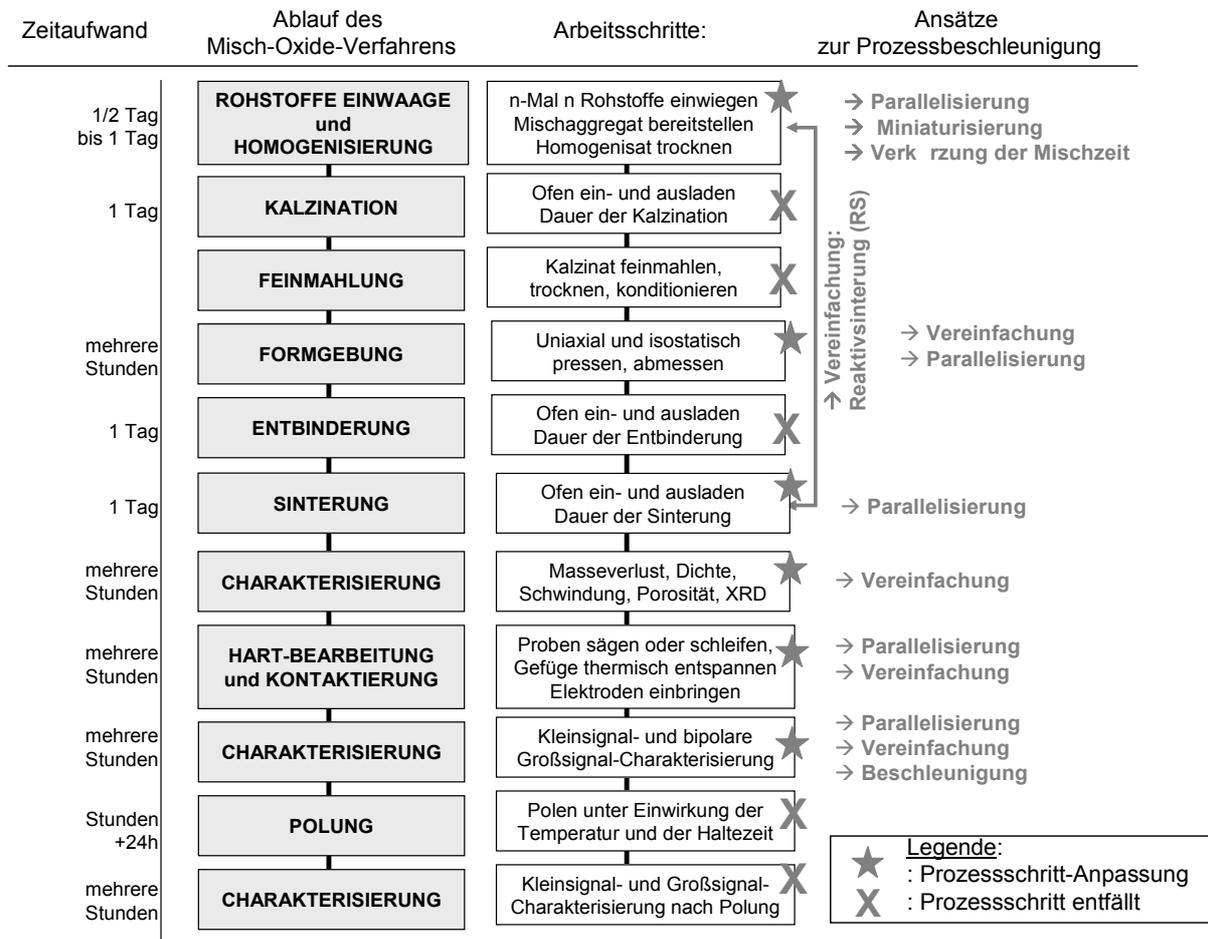
Folgende Schwerpunkte wurden definiert:

- Evaluierung von geeigneten Herstell- und Präparationsverfahren
- Evaluierung von relevanten Messgrößen und deren Wirkzusammenhängen
- Konzipierung einer gesamten Methodik inklusive Datenmanagement
- Konzipierung, Aufbau und Inbetriebnahme von Synthese- und Charakterisierungs-Automaten
- Nachweis anhand von Referenzsystemen (PZT- und KNN-bleifreien Binärensyste-men).

Da am Anfang dieser Arbeit keine tauglichen kommerziellen Lösungsansätze in der automatisierten Handhabung und Vorbereitung von mittleren Mengen (>1ml) an pulvrigen und viskosen Medien vorhanden waren, war die Prüfung tauglicher Synthese-Prozesse unabdingbar. Die zu entwickelten Synthese-Workflow und Automatisierungen sollten in einem flexiblen Konzept tauglich und für andere Anwendungen leicht transferierbar sein. Dafür wurde eine Synthese-Station als Prototyp im Geschäftsbereich Verpackungstechnik entwickelt [BLS06].

Weiterhin bestand in der Literatur außer Röntgenbeugung und mit Ausnahmen von dielektrischen Dünnschichten [Xia99] kein Konzept für die Hochdurchsatz-Charakterisierung von ferroelektrischen Eigenschaften. Relevante Messgrößen und Messkonzepte sollten zunächst identifiziert und anschließend ein Automatisierungskonzept entwickelt werden.

Die konventionelle Prozesskette wurde nach [Mor04] analysiert und mögliche Ansätze zur Prozessbeschleunigung identifiziert, wie in Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abb. 4.1:** Ablauf der konventionellen Prozesskette mit entsprechenden Arbeitsschritten und mögliche Ansätze zur Prozessbeschleunigung.

Folgende Wege zur Prozessbeschleunigung wurden identifiziert:

- Vereinfachung der Prozesskette.

Dafür bietet sich die Reaktivsinterung an. Das Material wird in einem einzigen Prozessschritt kalziniert und gesintert. Die Prozessschritte Feinmahlung, Trocknung, entfallen. Das führt zu einer Zeitersparnis von mehr als 3 Tagen. Ein weiteres Beispiel betrifft die Charakterisierung. Statt einer vollständigen Charakterisierung mit Polung, 24h-Wartezeit mit anschließender Messung der unipolaren Dehnungseigenschaften kann eine erste Bewertung der Eigenschaften nur an bipolaren Dehnungseigenschaften erfolgen. Untersuchungen des Gefüges und der Struktur werden erstmal zurückgestellt. Hierdurch wird ebenfalls eine mehrtätige Zeitersparnis erzielt. Risiken bei solchen Vereinfachungen bestehen darin, dass die Eigenschaften des Materials im Vergleich zu konventionellen Prozessen abweichen können, oder dass die Schärfe der Auswertung unzureichend wird.

- Beschleunigung von Prozessschritten durch Verkürzung des Arbeitsschrittes. z.B. Mischzeit oder Dauer einer Messung können gekürzt werden.

- Parallelisierung der Prozessschritte.

In diesem Fall werden mehrere Komponenten gleichzeitig prozessiert, wie z.B. in thermischen Prozessen. Die Anzahl der thermischen Prozesse wird entsprechend reduziert. Eine weitere Lösung besteht in der Parallelisierung von Abläufen. Während eine Zusammensetzung (n) gemischt wird, wird z.B. schon die nächste Zusammensetzung (n+1) zudosiert. Solche Parallelisierungen von operativen Abläufen erfordert die Entlastung des menschlichen Operators durch automatisierte Schritte.

- Miniaturisierung von Prozessschritten.

Im Vergleich zu konventionellen Prozessen werden kleinere Mengen benötigt. Dadurch ist die Handhabung vereinfacht. Durch Miniaturisierung ist zusätzlich oft eine höhere Parallelisierung oder Beschleunigung der Prozessschritte möglich.

Diese Ansätze zur Vereinfachung, Beschleunigung und Parallelisierung der Prozessschritte für eine kombinatorische und Hochdurchsatz-Materialentwicklung werden im nächsten Abschnitt evaluiert und Konsequenzen für die Auswahl, für den Durchsatz und für die Aussagekraft der CHTE-Methodik bewertet.

## 4.2. Kombinatorische und Hochdurchsatz-Synthese

In diesem Abschnitt wurde der Ansatz der Reaktionssinterung als wesentlicher Aspekt der Vereinfachung und Beschleunigung der Prozesskette für Piezokeramiken evaluiert. Weiterhin wurden die technologischen Schritte Dosieren, Mischen und Formgebung für einen kombinatorischen und Hochdurchsatz-Ansatz angepasst. Die Konsequenzen für die Aussagekraft der neuen Methodik wurden bewertet.

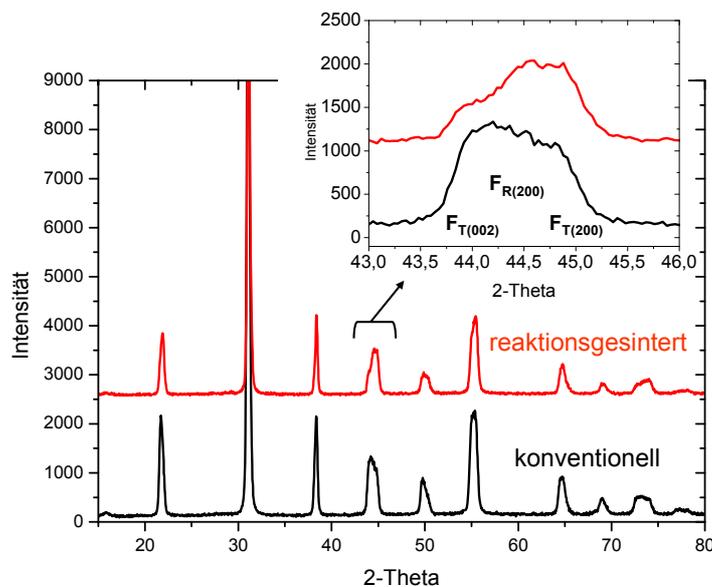
Eine automatisierte Synthese-Station wurde aufgebaut und eine Hierarchie für die kombinatorische Synthese definiert.

### 4.2.1. Reaktionssinterung

#### 4.2.1.1. Ergebnisse mit PZT-SKN-Referenzzusammensetzung

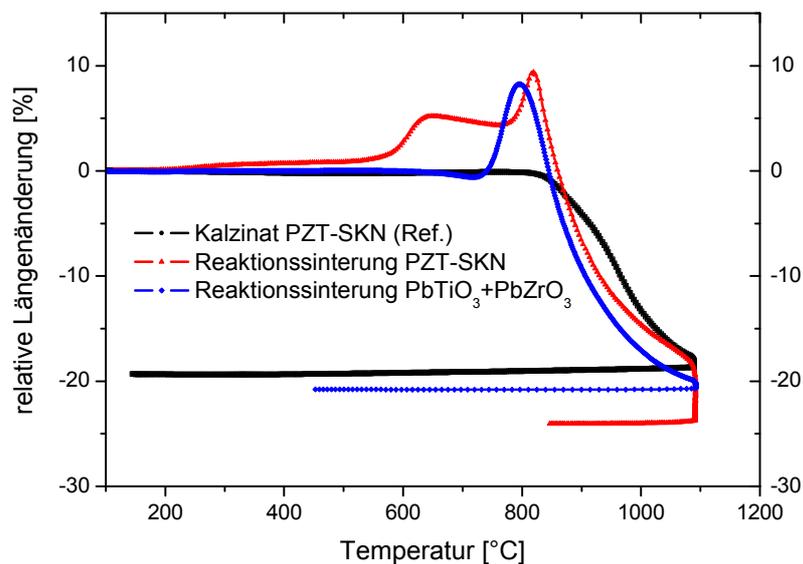
Die PZT-SKN-Zusammensetzung  $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3-0,02\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$  wurde für die Bewertung der Reaktionssinterung ausgewählt. Nach der Homogenisierung wurde ein Teil der Pulvermischung für Reaktionssinterung aufbewahrt und der Rest konventionell mit Kalzination bei  $750^\circ\text{C}$  5h und Feinmahlung weiterprozessiert.

Die bei  $1000^\circ\text{C}$  konventionell oder reaktionsgesinterten Proben zeigen die Bildung der erwarteten Perowskitphase im Bereich der MPB (Koezistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Struktur), wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Unterschied im Perowskitpeak im 2-Theta-Bereich  $43-45^\circ$  kann durch einen Unterschied im Phasengehalt und eine überlagerte Textur erklärt werden.



**Abb. 4.2:** Röntgendiffraktogramme von PZT-SKN Keramiken nach konventioneller Kalzination und Sinterung bei  $1000^\circ\text{C}$  (schwarz) und nach Reaktionssinterung bei  $1000^\circ\text{C}$  (rot). Vergrößerte Ausschnitte im Bereich 2-Theta  $43^\circ-46^\circ$  mit Perowskit-Peak.

Abbildung 4.3 zeigt im Temperaturbereich zwischen 600°C und 850°C eine Volumenexpansion für die Reaktionssinterung vom PZT-SKN mit zwei Maxima bei 650°C und 820°C. Eine solche Ausdehnung im gleichen Temperaturbereich wurde in [Shr90] und [Kon01] beschrieben. Shroud zeigte eine Ausdehnung zwischen 600-650°C für die Reaktionssinterung von Bleititanat und zwischen 750-800°C für Bleizirkonat. Er korrelierte diese Expansion mit der Bildung der jeweiligen Perowskit-Phase und erklärte die Volumenausdehnung durch unterschiedliche Molvolumen der jeweiligen Ausgangsstoffe. Hammer zeigte in [Ham96] für undotiertes Material, dass die Bildung von PZT in den gleichen Temperaturbereichen zunächst mit der Bildung von Bleititanat beginnt, gefolgt von der Bildung von PZT durch die Reaktion von Zr und PZT mit Bleititanat. Abbildung 4.3 zeigt, dass die Reaktion der Endglieder Bleizirkonat mit Bleititanat im Temperaturbereich 750°C-800°C ebenfalls eine Volumenausdehnung hervorruft. PZT wird üblicherweise im Mischoxidverfahren bei Temperaturen bis maximal 850°C synthetisiert [Kon01]. Die Schwindung startet für die drei Versätze zwischen 800°C und 825°C.



**Abb. 4.3:** Schwindungsverhalten vom Referenz PZT-SKN-Kalzinat (schwarz), von der reaktionsgesinterten PZT-SKN-Zusammensetzung (rot) und von der reaktionsgesinterten Mischung der Randsysteme  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  mit Zr-Gehalt 53% (blau).

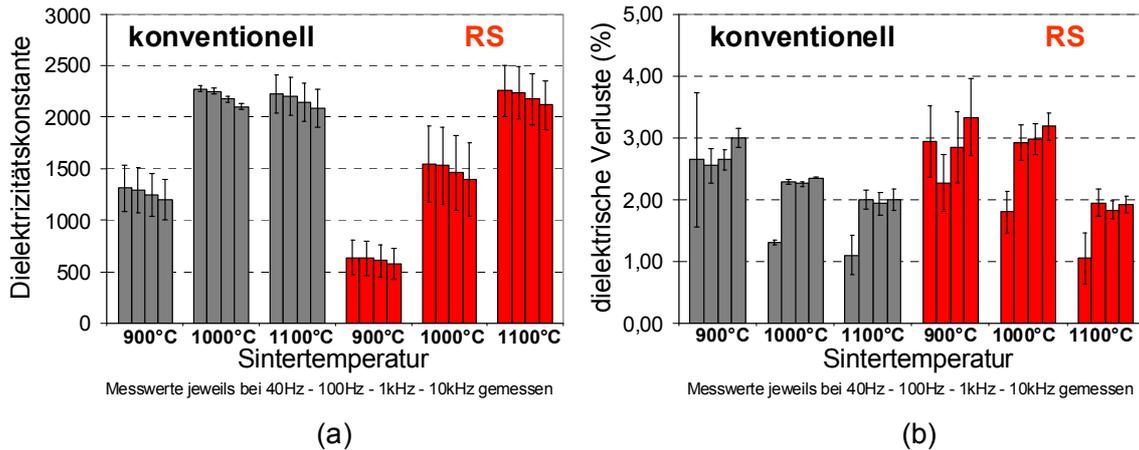
Tabelle 4.1 fasst die Eigenschaften von bei 900°C, 1000°C und 1100°C konventionell und reaktionsgesinterten Proben zusammen. Die Gründichte der reaktionsgesinterten Proben beträgt  $(51,2 \pm 2,1)\%$  der theoretischen Dichte und die der konventionellen Proben aus dem Kalzinat  $(57,7 \pm 1,1)\%$ . Der Unterschied in der Gründichte liegt an der Pulvermorphologie und dem Pressverhalten der Pulver.

**Tabelle 4.1:** Eigenschaften von konventionell hergestellten (Konv.) und reaktionsgesinterten (RS) Proben des Referenzmaterials PZT-SKN gesintert bei 900°C, 1000°C, 1100°C mit 6 Stunden Haltezeit.

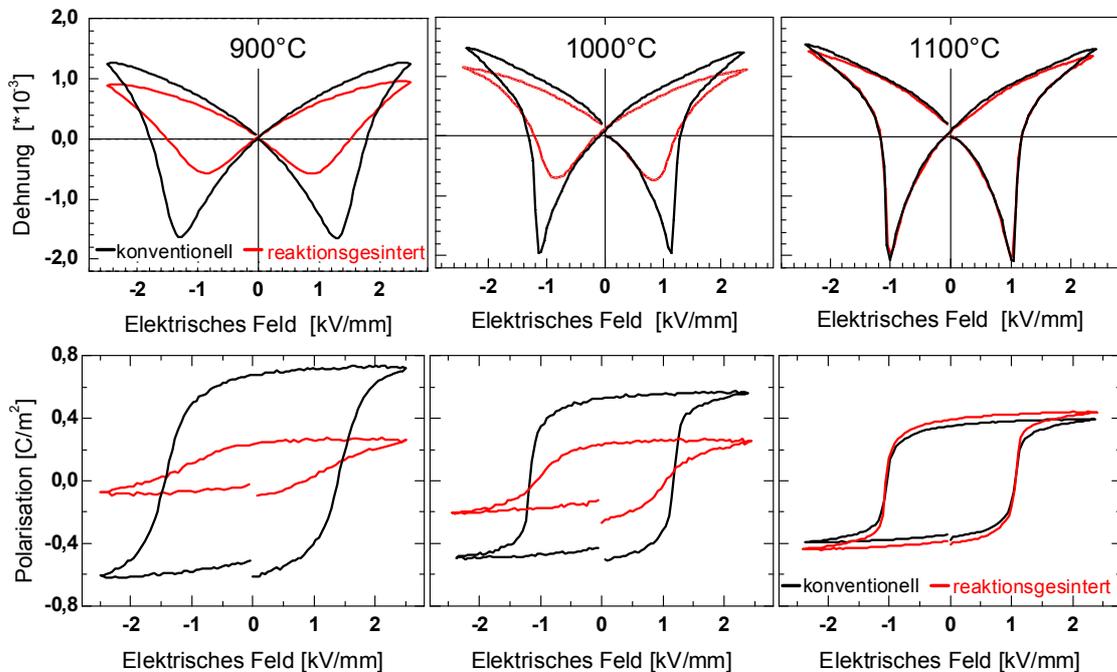
Sintertemperatur:	900°C		1000°C		1100°C	
	Konv.	RS	Konv.	RS	Konv.	RS
Sinterdichte (%th. Dichte)	95,7 ± 0,8	50,2 ± 0,9	97,1 ± 1,2	81,4 ± 1,9	96,8 ± 1,2	93,2 ± 1,6
Masseverlust nach Sintern (%)	0,50 ± 0,05	1,5 ± 0,2	0,91 ± 0,09	1,6 ± 0,4	1,2 ± 0,3	1,9 ± 0,4
Epsilon @1kHz	1251 ± 211	606 ± 28	2174 ± 184	1464 ± 159	2142 ± 360	2174 ± 247
Verlust @1kHz (%)	2,65 ± 0,15	2,85 ± 0,04	2,27 ± 0,18	2,98 ± 0,57	1,94 ± 0,24	1,84 ± 0,15
Ec (kV/mm)	1,26 ± 0,01	0,93 ± 0,06	1,11 ± 0,04	0,92 ± 0,04	1,03 ± 0,02	1,05 ± 0,04
Unip.Dehnung @2kV/mm (‰)	0,88 ± 0,03	0,72 ± 0,07	1,03 ± 0,08	0,87 ± 0,08	1,07 ± 0,07	1,07 ± 0,08

Der gesamte Unterschied im Masseverlust zwischen konventionell und reaktionsgesinterten Proben ist mit Ausnahme der Sinterung bei 900°C minimal, da zu dem Sintermasseverlust der konventionellen Proben noch 0,57% Masseverlust während der Kalzination addiert werden müssen. Mit erhöhter Sintertemperatur steigt der Masseverlust. Der höhere Masseverlust bei den 900°C reaktionsgesinterten Proben kann durch Abdampfung wegen hoher Porosität während der Haltezeit erklärt werden. Reaktionsgesinterte Proben weisen eine niedrigere Sinterdichte als die konventionell hergestellten Proben auf. Obwohl konventionellen Proben eine Sinterdichte von über 95% schon ab 900°C zeigen, konnte eine Sinterdichte von 93,2% für reaktionsgesinterte Proben erst bei 1100°C erreicht werden. Die Werte der Dielektrizitätskonstante Epsilon (Abb.4.4-a) steigen für reaktionsgesinterte Proben mit steigender Sintertemperatur und sinkender Porosität. Die Werte sind frequenzunabhängig. Neben der Sinterdichte hat die Korngröße einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften [Hel98], [Ran01], [Oka72], und kann dadurch Unterschiede zwischen den konventionellen Proben, gesintert bei 900°C und bei 1000°C-1100°C, erklären. Konventionell und reaktionsgesinterte Proben weisen bei 1000°C Korngrößen kleiner als 2 µm und bei 1100°C Korngrößen zwischen 1 bis 15 µm auf. Alle Proben zeigen nahezu frequenzunabhängig Verlustwinkelwerte unter 3,5% (Abb.4.4-b).

Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft Dehnungs- und Polarisationskurven von konventionell und reaktionsgesinterten Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur. 50% poröse Proben (RS bei 900°C) konnten gemessen werden. Die bei 900°C und 1000°C reaktionsgesinterte Proben weisen leicht abgeflachte Schmetterlingskurven auf. Bei 1100°C sind keine wesentlichen Unterschiede in der Dehnung und Polarisation zwischen konventionell und reaktionsgesinterten Proben zu erkennen.



**Abb. 4.4:** Kleinsignal Dielektrizitätskonstante (a) und Verluste (b) von der PZT-SKN-Referenzzusammensetzung in Abhängigkeit von den Herstellbedingungen (konventionell: dunkelgrau; reaktionsgesintert RS: rot), von der Sintertemperatur (900°C; 1000°C und 1100°C) und von der Frequenz (in der Reihenfolge der Messungen: 40Hz-100Hz-1kHz-10kHz).



**Abb. 4.5:** Beispiele von Dehnungskurven und Polarisationskurven (zweiter Zyklus) von konventionell (schwarz) und reaktionsgesinterten (rot) Proben gesintert bei 900°C, 1000°C und 1100°C mit 6 Stunden Haltezeit.

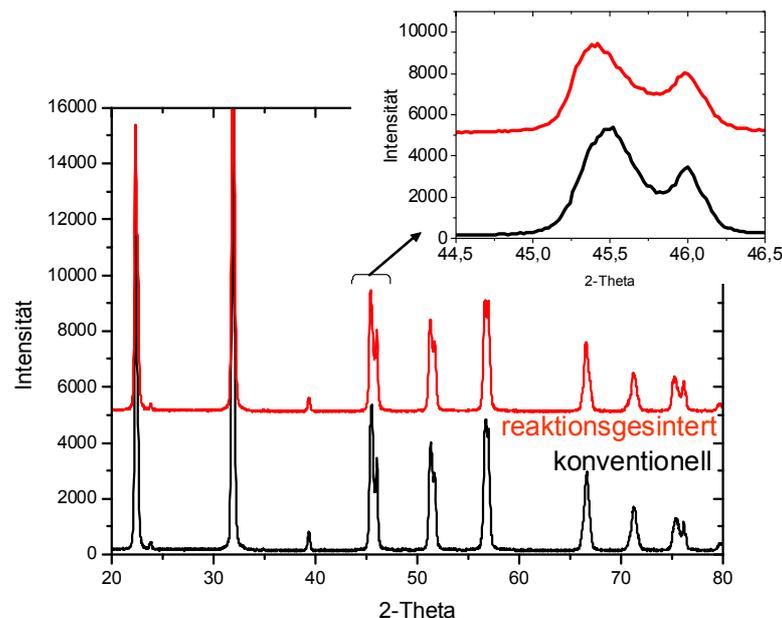
#### 4.2.1.2. Ergebnisse mit KNN-Referenzzusammensetzungen

Ähnlich wie im Abschnitt 4.2.1.1 wurde die Reaktionssinterung an zwei KNN-Referenzzusammensetzungen evaluiert.

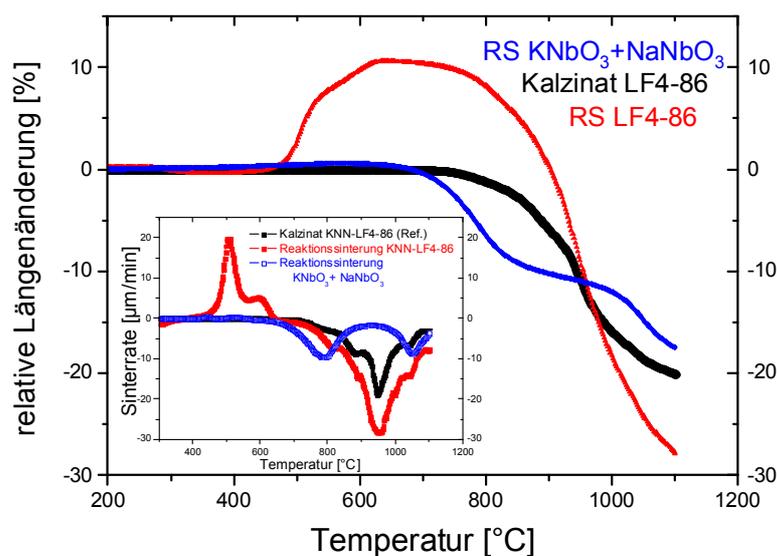
Dafür wurden die Zusammensetzungen  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$  (LF4-86) und  $(K_{0,43}Na_{0,53}Li_{0,04})(Nb_{0,81}Ta_{0,11}Sb_{0,08})O_3$  (LF4-81) verwendet.

Abbildung 4.6 zeigt am Beispiel vom LF4-86, dass die Diffraktogramme der konventionell und reaktionsgesinterten Proben sich kaum unterscheiden und dass die Perowskitphase gebildet ist. Die Reaktionssinterung von LF4 ist im

Temperaturbereich zwischen 400°C und 650°C mit einem Maximum bei 500°C einer Volumenexpansion gekennzeichnet. Diese Expansion kann durch die Zersetzung der Karbonate und durch die Reaktion der Ausgangsstoffe erklärt werden. Für LF4-81 konventionell und reaktionsgesintert fängt die Schwindung zwischen 650°C und 700°C an mit einem Maximum der Sinterrate bei 950°C. Die Reaktionssinterung der Endglieder  $\text{KNbO}_3$  und  $\text{NaNbO}_3$  in 50:50-Molverhältnis erfolgt im Gegensatz zu PZT ohne Volumenexpansion (Abb.4.7). Zwei Sintermaxima sind bei 790°C und 1050°C zu erkennen.



**Abb. 4.6:** Röntgendiffraktogramme von KNN-LF4-86 Keramiken nach konventioneller Kalzination und Sinterung bei 1115°C (schwarz) und nach Reaktionssinterung bei 1115°C (rot). Vergrößerte Ausschnitte im Bereich 2-Theta 44°-47° mit Perowskit-Peak.



**Abb. 4.7:** Schwindungsverhalten vom Referenz KNN-LF4-86-Kalzinat (schwarz), von der reaktionsgesinterten KNN-LF4-86-Zusammensetzung (rot) und von der reaktionsgesinterten Mischung der Randsysteme  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  mit Na-Gehalt 50% (blau).

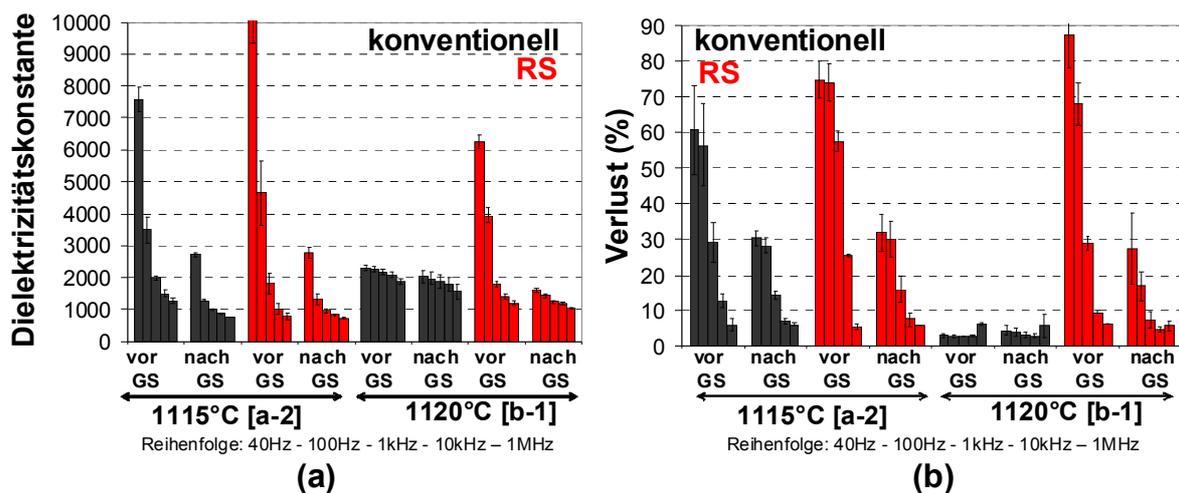
Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse von konventionell und reaktionsgesinterten KNN-Referenzzusammensetzungen zusammen. Die Gründichte lag für konventionell und reaktionsgesinterte Proben bei  $(51,1 \pm 3,1)\%$  der theoretischen Dichte. Der Masseverlust bei der Kalzination beträgt  $(10,8 \pm 0,2)\%$ . Damit sind keine wesentlichen Unterschiede beim Gesamtmasseverlust zwischen konventionell und reaktionsgesinterten Proben feststellbar.

**Tabelle 4.2:** Eigenschaften von konventionell hergestellten (Konv.) und reaktionsgesinterten (RS) Proben der KNN-Referenzzusammensetzungen gesintert zwischen  $1080^\circ\text{C}$  und  $1135^\circ\text{C}$  mit 2 Stunden Haltezeit.

Sintertemperatur:	LF4-86 $\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04}\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_3$				LF4-81 $\text{K}_{0,43}\text{Na}_{0,53}\text{Li}_{0,04}\text{Nb}_{0,81}\text{Ta}_{0,11}\text{Sb}_{0,08}\text{O}_3$			
	$1080^\circ\text{C}$ (a-1)		$1115^\circ\text{C}$ (a-2)		$1120^\circ\text{C}$ (b-1)		$1135^\circ\text{C}$ (b-2)	
	Konv.	RS	Konv.	RS	Konv.	RS	Konv.	RS
Sinterdichte (%th. Dichte)	87,6 $\pm 2,8$	90,5 $\pm 0,5$	91,3 $\pm 1,9$	91,1 $\pm 0,2$	96,5 $\pm 0,8$	75,5 $\pm 3,5$	98,5 $\pm 15$	90,2 $\pm 2,5$
Masseverlust nach Sintern (%)	0,35 $\pm 0,17$	11,31 $\pm 0,24$	0,39 $\pm 0,11$	11,38 $\pm 0,20$	0,44 $\pm 0,07$	11,44 $\pm 0,17$	0,42 $\pm 0,16$	11,57 $\pm 0,22$
Epsilon @1kHz vor GS	1750 $\pm 334$	1653 $\pm 170$	1998 $\pm 72$	1820 $\pm 311$	2181 $\pm 90$	1802 $\pm 96$	2246 $\pm 94$	2073 $\pm 20$
Epsilon @1kHz nach GS	1093 $\pm 96$	1097 $\pm 24$	997 $\pm 16$	974 $\pm 59$	1802 $\pm 96$	1251 $\pm 45$	1538 $\pm 58$	1240 $\pm 115$
Verlust @1kHz vor GS (%)	18,8 $\pm 7,7$	12,5 $\pm 9,1$	29,3 $\pm 5,6$	57 $\pm 7,4$	2,99 $\pm 0,13$	29,0 $\pm 1,9$	3,54 $\pm 0,17$	5,63 $\pm 1,77$
Verlust @1kHz nach GS (%)	17,1 $\pm 1,6$	18,8 $\pm 2,8$	14,4 $\pm 1,0$	15,9 $\pm 3,7$	3,2 $\pm 0,77$	7,46 $\pm 2,43$	3,98 $\pm 0,16$	4,74 $\pm 1,32$
Dehnung @2kV/mm (‰)	0,28 $\pm 0,15$	0,36 $\pm 0,12$	0,70 $\pm 0,15$	0,68 $\pm 0,20$	0,86 $\pm 0,06$	0,43 $\pm 0,06$	0,41 $\pm 0,08$	0,54 $\pm 0,14$

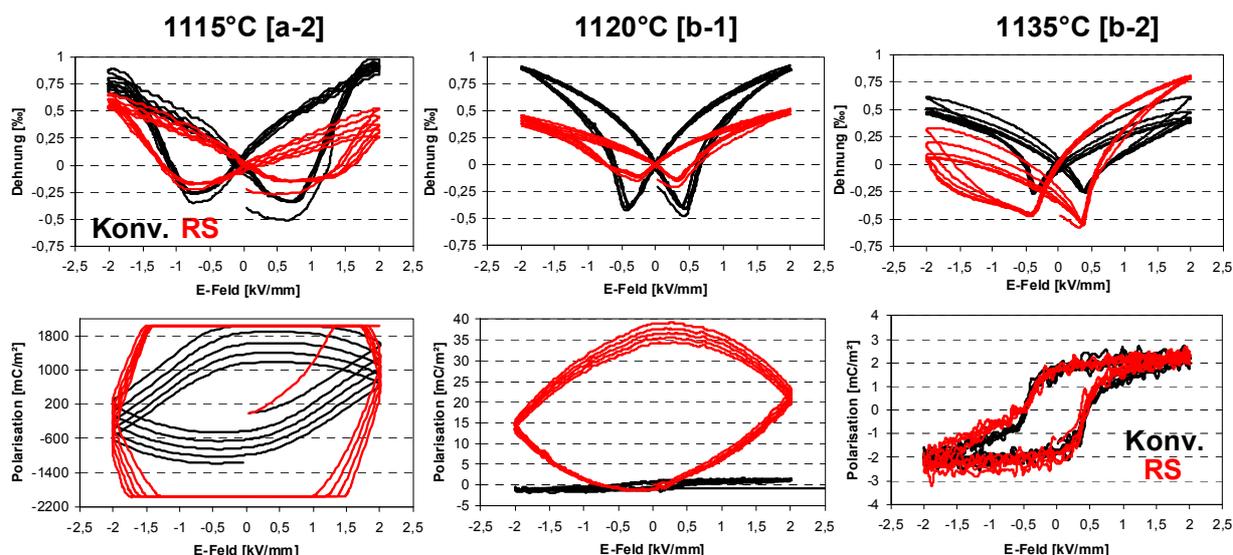
Für LF4-86 unterscheiden sich die Werte der Sinterdichte, der Dielektrizitätskonstante, der Verluste und der Dehnung kaum zwischen konventionell und reaktionsgesinterten Proben. Die Werte der Verluste sind mit Werten über 15% bei 1kHz hoch und wie in Abb. 4.8-b für [a-2] gezeigt frequenzabhängig. Für die LF4-81-Zusammensetzung weisen reaktionsgesinterte Proben eine niedrigere Sinterdichte als konventionelle Proben auf, mit leicht niedrigeren Epsilon-Werten. Die bei  $1120^\circ\text{C}$  reaktionsgesinterten Proben weisen hohe Verluste auf, deren Werte frequenzabhängig sind (Abb.4.8-b).

Im Vergleich dazu zeigen die bei  $1120^\circ\text{C}$  konventionell gesinterten Proben und alle bei  $1135^\circ\text{C}$  gesinterten Proben niedrigere Verluste, deren Werte frequenzunabhängig sind. Abbildung 4.8 zeigt, dass im Bereich von 40Hz bis 1MHz die Dielektrizitätskonstante und die Verluste insbesondere für Proben mit hohen Verlustwerten von der Frequenz abhängen. Wenn die Proben nach der Großsignal-Ansteuerung gemessen wurden, ist diese Frequenzabhängigkeit weniger ausgeprägt als davor. Alle Proben konnten bei 2kV/mm unter Großsignalbedingungen charakterisiert werden, und zeigten Dehnungswerte bis  $0,7\text{‰}$  ( $350\text{pm/V}$ ) für LF4-86 bei  $1115^\circ\text{C}$  und bis  $0,86\text{‰}$  ( $430\text{pm/V}$ , konventionell) für LF4-81. Dies entspricht den Werten aus der Literatur [Sai05].



**Abb. 4.8:** Kleinsignal Dielektrizitätskonstante (a) und Verluste (b) von KNN-Referenzzusammensetzungen in Abhängigkeit von den Herstellbedingungen (konventionell: dunkelgrau; reaktionsgesintert (RS): rot), von der Vorgeschichte der Proben (vor / nach Großsignal Messungen (GS)) und von der Frequenz (in der Reihenfolge der Messungen: 40Hz-100Hz-1kHz-10kHz-1MHz).

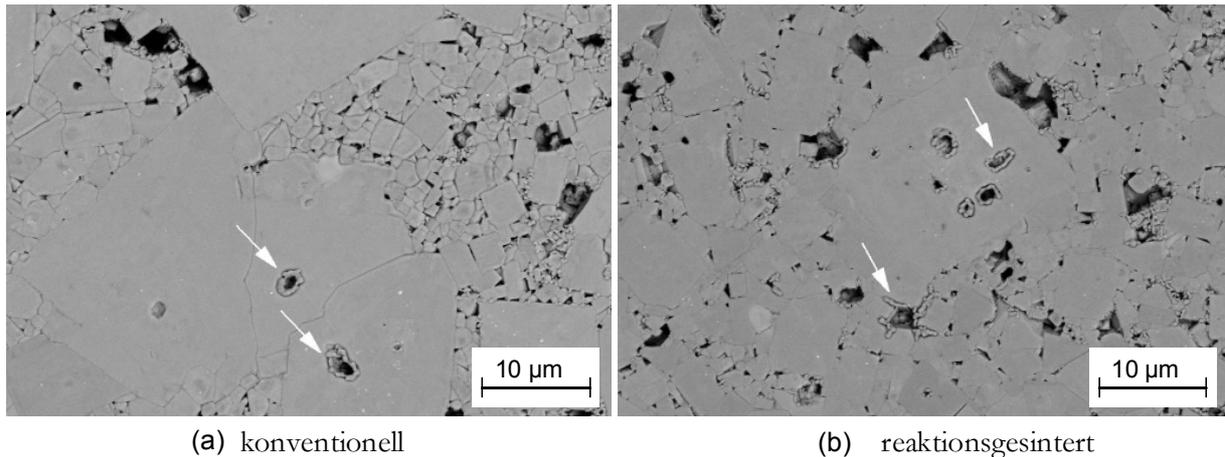
Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft Dehnungs- und Polarisationskurven von konventionell und reaktionsgesinterten Proben, die bei drei Temperaturen prozessiert wurden. Schmetterlingskurven sind zu erkennen, die zum Teil wie in [b-2 RS] mit Asymmetrie behaftet sind. Die [a-2] und [b-1 RS] Proben weisen eine abgerundete oder gesättigte Kurvenform auf, wie in Abb. 2.9-(l)-(m) skizziert, was auf Leitfähigkeitserscheinungen hinweist. Diese Proben weisen im Kleinsignal hohe und frequenzabhängige Verlustwerte auf. Polarisationskurven der Proben [b-2] oder [b-1 Konv.] weisen eine typische ferroelektrische Hysterese-Form auf.



**Abb. 4.9:** Beispiele von Dehnungs- und Polarisationskurven der KNN-Referenzzusammensetzungen (konventionell (schwarz) und reaktionsgesintert (rot)).

Abbildung 4.10 zeigt das Gefüge der bei 1115°C konventionell und reaktionsgesinterten LF4-86 Proben. In der konventionell gesinterten Probe sind

riesige kubische Körner von  $10\mu\text{m}$  bis  $40\mu\text{m}$  in einer Matrix von idomorphen Körnern von  $1\mu\text{m}$  bis  $3\mu\text{m}$  zu sehen. In der reaktionsgesinterten Probe sind ebenfalls kubische Körner mit einer Größe zwischen  $1\mu\text{m}$  und  $14\mu\text{m}$  zu beobachten, wobei die Korngrenzen schwerer zu erkennen sind und die Verteilung in der Korngröße enger erscheint. Nach dem thermischen Ätzen hat sich in den beiden Proben mit Poren in der Mitte von abnormalen Körnern oder zwischen kleineren Körnern ein Saum gebildet (durch die Pfeile markiert). Ein Grund dafür kann in den Bedingungen des thermischen Ätzens liegen sowie an der Entstehung von feuchttempfindlichen Fremdphasen.



**Abb. 4.10:** Gefüge nach thermischen Ätzen von KNN-LF4-Proben gesintert bei  $1115^\circ\text{C}$ : (a) aus konventionellem Herstellprozess mit Kalzinierungsschritt bei  $750^\circ\text{C}$ , Feinmahlen, Pressen und Sintern; (b): nach Reaktionssinterung.

#### 4.2.1.3. Bewertung

Die Versuche ermöglichten eine Evaluierung der Reaktionssinterung für einen Einsatz im kombinatorischen Hochdurchsatz-Verfahren zur Prozessbeschleunigung. Zusätzlich war es möglich, erste Erfahrungen mit bleifreien KNN-Materialien zu sammeln und die Ergebnisse mit denen aus der PZT-Referenzzusammensetzung zu vergleichen.

- Evaluierung der Reaktionssinterung

Es war sowohl mit PZT- als auch mit KNN-Referenzzusammensetzungen möglich, durch Reaktionssinterung fremdphasenfreie bzw. fremdphasenarme Proben herzustellen, deren Eigenschaften nah an denen der konventionellen Proben liegen. Eine erhöhte Sintertemperatur war aber zum Teil für die Reaktionssinterung notwendig, um dichte Probenkörper herzustellen. Zusätzlich weisen konventionell und reaktionsgesinterte Proben über das Temperaturprofil unterschiedliche Verdichtungsgrade und Porositäten auf. Dadurch entsteht das Risiko, dass im Vergleich zu konventionellen Proben in reaktionsgesinterten Proben andere Mechanismen auftreten, die für das Kornwachstum, die Phasen- und die Korngrenzenphasenbildung verantwortlich sind. Als Konsequenz wurden abweichende Materialverhalten erwartet. Es war für die PZT-SKN- und KNN-

Referenzzusammensetzungen dennoch möglich, bei der optimalen Sintertemperatur der reaktionsgesinterten Proben ähnliche Dehnungswerte wie bei konventionellen Proben zu erreichen. Es konnte bei nicht optimalen, porösen und sogar leitfähigen Proben Dehnung und Polarisation aufgezeichnet werden. Die Reaktionsinterung wird daher wegen ihrer Vorteile in Prozessbeschleunigung und Prozessvereinfachung insbesondere für primäre und sekundäre Screenings implementiert. In Abschnitt 4.5 wird geprüft, ob relative Vergleiche zwischen reaktionsgesinterten Zusammensetzungen in einer Versuchsreihe möglich sind und ähnliche Verläufe wie im konventionellen Prozess ergeben.

- Vergleich zwischen PZT und KNN

Bei der Untersuchung der bleifreien LF4-Zusammensetzungen wurden im Vergleich zu der bleihaltigen PZT-SKN-Zusammensetzung folgende Merkmale festgestellt:

- Die Synthese und Sinterung der KNN-Referenzzusammensetzungen war im Vergleich zu PZT-SKN sehr empfindlich. Leichte Variationen in der Sintertemperatur führten zu Leitfähigkeitseffekten und elektrischem Durchschlag bei der Großsignal-Charakterisierung, sowohl bei konventioneller als auch bei reaktiver Sinterung.
- Die KNN-Zusammensetzungen zeigen eine größere Streuung in den Messergebnissen als die PZT-SKN-Zusammensetzung. Bei Kleinsignalmessungen wurde bei KNN eine Frequenzabhängigkeit festgestellt (Abb. 4.8). Diese Abhängigkeit ist mit Leitfähigkeitseffekten verbunden und kann die realen Werte der Dielektrizitätskonstante verfälschen.
- Die KNN-Zusammensetzungen zeigen im Vergleich zur PZT-SKN-Zusammensetzung ein weiches ferroelektrisches Verhalten (Abb. 4.5 und Abb. 4.9). Die Koerzitivfeldstärke beträgt für LF4 0,5 kV/mm und für PZT-SKN zwischen 1 und 1,3 kV/mm. Während bei KNN die besten  $d_{33}^*$ -Werte schon bei 1kV/mm erreicht sind, ist es bei PZT-SKN nur ab 2 bis 3kV/mm Ansteuerung der Fall. Die KNN-Dehnungskurven waren häufiger mit Asymmetrie behaftet als die PZT-SKN Proben, was auf Defekte in den Keramiken hinweist. Die Polarisationskurven bei KNN-Referenzzusammensetzungen waren oft durch Leitfähigkeitseffekte überlagert, was bei PZT-SKN nicht der Fall war, auch nicht bei den Proben mit 50% Porosität.

## 4.2.2. Verfahrensentwicklung

### 4.2.2.1. Vorgehensweise für die Entwicklung eines CHTE-Syntheseverfahrens

Die Möglichkeiten zur Verarbeitung verschiedener Rohstoffe für eine beschleunigte Herstellung von Piezokeramiken wurden im Rahmen dieser Arbeit evaluiert. Die Methodik soll für eine Vielzahl von oxidischen Rohstoffen anwendbar sein. Deshalb wurden zwei Hauptwege Pulver- und Nassverarbeitung untersucht. Die Prozessschritte Rohstoffkonditionierung, Dosierung, Mischung und Formgebung sind in den folgenden Abschnitten dargestellt. Für die jeweiligen Lösungsansätze wurden

die Kriterien Zeitaufwand, Stabilität, Universalität, Automatisierungsgrad und Integration in der Prozesskette herangezogen.

#### 4.2.2.2. Rohstoffkonditionierung

Die meisten Rohstoffe liegen als Pulver vor und können direkt als Feststoffe oder als verarbeitbare Suspensionen eingesetzt werden. Die Nassverarbeitung weist folgende Vorteile auf: keine Staubkontamination und eine erhöhte Flexibilität für die Einwaage, da verdünnte Mengen von Stoffen oder vorgemischte Komponenten verwendet werden können.

Die Nachteile sind aber ein erhöhter Zeitaufwand für die Konditionierung der Rohstoffe und Risiken von Sedimentation oder Entmischung.

Beispiele von Suspensionsrezepturen sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen. Der Feststoffgehalt und der Lösemittelgehalt beziehen sich auf die gesamte Rezeptur. Der Binder- und Dispergator-Gehalt beziehen sich auf die Pulvermasse. Der Feststoffgehalt wurde zwischen 30 und 60 vol% eingestellt.

**Tabelle 4.3:** Beispiele von Suspensionsrezepturen

Ref. Nr.	Rezeptur	Stoff	Feststoff Gehalt [Vol%]	Feststoff-Gehalt [Ma%]	Binder B [Ma%]/ Stoff	Disp. D [Ma%]/ Stoff	Löse-mittel L [Ma%]
<b>Schlicker</b>							
S1	B:PVB	ZrO <sub>2</sub>	52,3%	88,1%	1,1%	1,2%	9,8%
S2	D:Disperbyk 140	TiO <sub>2</sub>	42,5%	77,1%	1,3%	3,4%	19,3%
S3	L: Gemisch 1:1 Ma% Butanol:2-Isopropanol	PbO	54,8%	92,9%	1,1%	1,2%	4,9%
<b>Pasten basierend auf organischen Lösemitteln</b>							
O1	B: Ethylcellulose L: Terpeneol	ZrO <sub>2</sub>	35,2%	75,5%	2,6%	/	22,6%
O2		TiO <sub>2</sub>	39,9%	71,4%	3,2%	/	26,3%
O3		PbO	34,6%	83,3%	1,6%	/	15,3%
<b>Thermodispersionen</b>							
W1	B: Paraffin 46-48 D:Stearinsäure	ZrO <sub>2</sub>	60%	91,3%	7,4%	1,3%	/
W2		TiO <sub>2</sub>	50%	80,9%	17,6%	1,5%	/
W3		PbO	60%	94,1%	5,0%	0,9%	/
<b>Wässrige PEG-basierte Suspensionen</b>							
P1	B: PEG 20000 D: Disperbyk 190 L: Wasser	ZrO <sub>2</sub>	30,6%	71,9%	0,9%	0,35%	27,5%
P2		ZrO <sub>2</sub>	37,4%	77,6%	0,7%	/	21,9%
P3		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,3%	69,5%	8,2%	/	24,8%
P4		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,5%	68,5%	19,8%	/	17,9%
P5		PbO+ZrO <sub>2</sub>	36,3%	81,4%	0,5%	0,75%	17,6%
P6		PbO+TiO <sub>2</sub>	21,7%	65,0%	0,6%	/	34,6%
P7		KNbO <sub>3</sub>	29,5%	65,9%	0,8%	/	33,6%
P8		NaNbO <sub>3</sub>	34,5%	70,5%	0,9%	/	28,9%
P9		LiNbO <sub>3</sub>	31,8%	68,4%	0,9%	/	31,0%

Tabelle 4.4 zeigt eine Bewertung der Suspensionssysteme in Abhängigkeit der relevanten Prozesskriterien.

**Tabelle 4.4:** Bewertung der Suspensionssysteme in Abhängigkeit von relevanten Prozesskriterien

Kriterien:	Schlicker	Pasten mit organischen Lösemitteln	Thermo-dispersionen	PEG-basierte wässrige Suspensionen
Stabilität	-	0	+	0
Universalität	-	0	+	+
Benutzerfreundlichkeit (Aufwand, Umwelt)	-	-	0	++
Eignung für Dosierprozesse	- dünnflüssig	0 fließfähig	0 zähviskose Heißdosierung	+
Verfestigungsprozess	Trocknung	Trocknung	Temperatur	Trocknung
Möglichkeiten für Formgebung	Folien Abgussform	Dickschicht Abgussform Tropfen	Freeforming- Extrusion Tropfen	Tropfen Freeforming Pressen
<u>Legende:</u> ++: sehr geeignet; +: geeignet; 0: Anpassungen notwendig; -: schwierig				

Schlicker sind dünnviskose Suspensionen mit einer Viskosität kleiner als 1 Pa.s und wurden für kombinatorische Entwicklung von Keramiken zum Beispiel in [Fuj05], [sue06], [Yan02] verwendet. Die Anpassung der Viskosität und die Verbesserung der Stabilität in den entwickelten Schlicker (S1 bis S3) erfolgten durch Anpassung des Lösemittelgehaltes und des Dispergators. Als Dispergator war ein Alkylammoniumsalz eines sauren Polymers (Disperbyk 140) am besten geeignet. Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität war es mit Schlickerrezepturen möglich durch ein Saugprinzip eine Menge von Suspension zu entnehmen und zu dosieren. Weiterhin konnten unterschiedliche Schlicker mit niedrigem Energieeintrag durch einfache Rührverfahren wie Magnetrührung homogenisiert werden. Solche Suspensionen neigen aber innerhalb von 1 bis 3 Stunden zur schnellen Entmischung und Sedimentation, was die Dosierung durch verstopfte Kanülen und die Reproduzierbarkeit der Dosiervorgänge erschwert. Eine Optimierung der Schlicker für jeden einzelnen Rohstoff wäre sehr aufwendig und ist angesichts der Vielzahl der Ausgangspulver und deren möglichen Kombinationen unpraktikabel.

Hochviskose, hochgefüllte Suspensionen zeigen eine bessere Stabilität. Deren Einsatz in kombinatorischen Prozessen erfordert aber die Entwicklung von geeigneten Dosierverfahren.

Viskose Pasten, basierend auf Ethylcellulose oder Polyvinylbutyral als Binder und Terpeneol als Lösemittel, sind über mehr als 24 Stunden instabil. Solche Pasten eignen sich sehr gut für Dickschichtverfahren, wie in [Sim01] gezeigt. Nicht wasserlösliche Organik und organische Lösemittel erschweren aber die Handhabung und die Reinigungsprozesse dieser Pasten, was die Benutzerfreundlichkeit betrifft (Tab. 4.2). Zusätzlich erfordert ein Einsatz von brennbaren Lösemitteln in automatisierten Anlagen Ex-Schutz-Maßnahmen.

Mit Thermodispersionen können die rheologischen Eigenschaften und die Formgebung durch Temperatur kontrolliert werden. Dieses Prinzip wird für den Keramikspritzguss (CIM) oder die Extrusion verwendet. Als Wachssystem wurde Paraffin ausgewählt. Paraffine zeigen folgende Vorteile:

- Durch die Wahl der molekularen Kettenlänge kann die Viskosität und die Schmelztemperatur angepasst werden.
- Paraffine sind oberhalb des Schmelzpunktes sehr niedrigviskos und schmelzen ohne Zersetzung.
- Sie können meistens bei relativ niedrigen Temperaturen wegen ihrer geringen Molmasse und des zersetzungsfreien Siedepunktes aus dem Material entfernt werden.
- Keramikkörper mit sehr glatten Oberflächen können aus der Dispersion hergestellt werden.

Paraffine wurden in [Zor03], [Gri03] und [See01] für Niederdruckspritzguss und Inkjetprinting von Keramiken angewendet. In diesen Fällen wurden 20 bis 40 Vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mit Viskositäten zwischen 5 und 40 mPa.s [See01] und bis 60 Vol%  $\text{ZrO}_2$ -Suspensionen mit einer Viskosität von 20 Pa.s [Gri03] hergestellt. Ein erhöhter Feststoffgehalt wurde durch Zugabe von Stearinsäure ermöglicht. In ähnlicher Form wurde in dieser Arbeit die Verarbeitung der Dispersionen durch die Zugabe von Trioxydäcansäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure verbessert. Die beste Wirkung wurde mit der langkettigen Stearinsäure und einem Paraffin mit einem Schmelzpunkt zwischen 46-48°C erzielt. Das Paraffin ist eine gänzlich unpolare Substanz. Stearinsäure ist eine natürliche  $\text{C}_{18}$ -Fettsäure, die als Dispergator wirkt. Die Pulveroberfläche wird aufgrund der großen Kettenlänge der Stearinsäure abgeschirmt, was die Grenzflächenwechselwirkung zwischen Partikel durch sterische Effekte vermindert. Dadurch konnte der Feststoffgehalt ohne zu starke Viskositätssteigerung erhöht werden. Die Viskosität der verwendeten Thermodispersionen lag bei 60°C zwischen 45 und 300 Pa.s. Die Thermodispersionen sind bei Raumtemperatur fest und dadurch sehr lange stabil. Aus einer Mischung von Thermodispersionen können sehr schnell viele Probenkörper geformt werden, die bei Raumtemperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Paraffin fest sind. Der Feststoffgehalt der Thermodispersionen liegt zwischen 50 und 60%. Der organische Bestandteil der verformten Probenkörper wurde während des thermischen Prozesses zersetzt. Es konnten fehlerfreie tablettenförmige Probenkörper aus Mischungen mit den Thermodispersionen W1, W2, W3 ohne zusätzliche Entbinderung reaktiv gesintert werden (Abschnitt 4.5). Ein Nachteil der Thermodispersionen ist die Notwendigkeit einer Temperatursteuerung zwischen 50°C-160°C für Dosier- und Mischverfahren. Die Anpassung der Viskosität kann nur durch Binder- und Dispergator-Gehalt gesteuert werden. Das Paraffin-System ist nicht wasserlöslich, was den Reinigungsprozess erschwert.

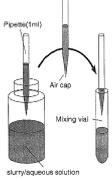
Neben Thermodispersionen wurden wässrige Polyethylenglycol (PEG)-Rezepturen entwickelt. Wie bei Paraffinen kann durch die Auswahl des Molekulargewichtes die Schmelztemperatur von PEG eingestellt werden. Ab einer Molekularmasse von 600g/mol sind PEG bei Raumtemperatur wachsartig bis fest. Je länger die Ketten sind, desto größer wird die Festigkeit bzw. die Viskosität des PEG aufgrund der stärkeren Verzahnung der Polymerketten. Mit PEG20000 wurde im Vergleich zu PEG

mit niedrigen Molekulargewichten die beste Stabilisierung der Suspensionen erreicht. Die Einstellung des Wassergehalts als zusätzlicher Freiheitsgrad stellt einen Vorteil für die Entwicklung der Rezepturen dar. Vorteile des wässrigen PEG-Systems sind seine Umwelt- und Benutzerfreundlichkeit. Beispielrezepturen sind unter P1 bis P9 (Tabelle 4.3) zu entnehmen.

#### 4.2.2.3. Dosieren

Die Technologien zur Pulverdosisierung und Nassdosisierung wurden evaluiert und gegebenenfalls angepasst. Tabelle 4.5 vergleicht unterschiedliche Dosiertechnologien in Abhängigkeit des dosierten Mediums. Dadurch dass eine Vielzahl von Komponenten zu dosieren ist, ist die Universalität der Dosiervorrichtung ein entscheidendes Auswahlkriterium.

**Tabelle 4.5:** Gegenüberstellung unterschiedlicher Dosiertechnologien für den Einsatz in einer Hochdurchsatz-Synthese-Anlage

Dosiertechnologie mit Beispielen		Beschreibung	Bewertung / Quelle
Pulverdosisierung	Streuer & Schüttgut-Dosisierung 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- für rieselfähiges Material / Verstopfungsgefahr</li> <li>- Staubrisiko</li> <li>- 10g dosiert +/- 30mg in 10s</li> <li>- Dosierverfahren schwer parallelisierbar</li> <li>- Universalität nicht gegeben</li> </ul>	 [Oma05] [Sol06]
	Dosiertrichter Dosierdeckel mit Förderschnecke 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anpassung an Feststoffen durch Anpassung der Förderschnecke möglich</li> <li>- für kleine Menge geeignet</li> <li>- 10mg +/- 0,3mg in 20 bis 60s</li> <li>- starke Entwicklung seit 2005</li> </ul>	 [Sym06] [BLS06] [Che06]
Nassdosisierung	Dispensing Saugprinzip 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- für dünnflüssige Substanzen</li> <li>- Viskosität: 1mPa.s bis 15Pa.s</li> <li>- Fördermenge: &lt; 1ml</li> </ul>	 [Sue06] [Che06]
	Förderung (Spritzen) 	<ul style="list-style-type: none"> <li>- diskontinuierlich / kontinuierlich</li> <li>- gravimetrisch / volumetrisch</li> <li>- Viskosität: 1mPa.s bis 500Pa.s</li> <li>- Fördermenge: Tropfen bis hunderten mL</li> <li>- 2 bis 5 g dosiert +/- 20mg in 20s</li> <li>- Universalität</li> </ul>	 [BLS06] [Vie04]
<b>Legende:</b> Geeignet:  Entwicklungsbedarf:  Eher ungeeignet: 			

Die Pulverdosisierung ist in der Lebensmittel- und Pharma-Industrie weit verbreitet, wobei die Dosiervorrichtungen dem jeweiligen Stoff angepasst werden. Dosierung von PbO oder TiO<sub>2</sub> durch Streuung oder Schütten waren nicht möglich. Die Pulver agglomerieren und verstopften die Siebe oder setzten sich am Dosierbehälter fest. In den letzten Jahren wurden Fortschritte für die kombinatorische Pulverdosisierung mittels Dosierköpfen mit integrierten Förderschnecken entwickelt (Tab. 4.5, [Sym06],

[BLS06], [Che06]). Jeder eingesetzte Stoff ist in einem Dosierbehälter gelagert und wird aus dem Behälter durch ein inneres bewegendes Schneckengetriebe gefördert. Durch Anpassung der Schneckenengeometrie, der Behältergeometrie und der Drehgeschwindigkeit gelingt es, eine Vielzahl von Stoffen zu dosieren [Che06]. Die Dosierung von stark zusammenhaltenden oder mehlähnlichen Pulvern wie z.B. PbO bleibt schwierig. Außerdem werden kleine Dosiermengen gefordert, was den Dosierzeitaufwand für Dosiermengen zwischen 2 und 20 ml erheblich erhöht. Dadurch dass die Technologie für die kombinatorische Trockendosierung am Anfang dieser Arbeit noch unzureichend war, wurde entschieden, die Nassverarbeitung und Nassdosierung der Rohstoffe zu bevorzugen.

Das Dosier-Saugprinzip ist Stand der Technik erfordert aber verdünnte Suspensionen mit niedrigem Feststoffgehalt und sehr niedriger Viskosität. Solche Suspensionen zeigen eine sehr begrenzte Haltbarkeit. Die Dosiermengen von kommerziellen Automaten sind klein und meist unter 1ml, da die Anlagen für Chemie- und Pharma-Industrie entwickelt wurden [Zin04], was für die geforderte Anwendung ungeeignet ist.

Hochviskose Medien wie Pasten und Klebstoffe können mit Druck durch einen Behälter oder einen Schlauch gefördert werden. Es fehlt aber bisher an kommerziellen Dosierlösungen für kombinatorische Anlagen. Tabelle 4.5 zeigt wie hochviskose Stoffe mit Spritzen durch Kanülen gefördert und dosiert werden können [BLS06], [Vie04]. Die Dosierung kann volumetrisch durch Rückrechnung des Volumens aus der Bewegung der Schrittmotoren oder des Spritzenkolbens oder gravimetrisch durch Rückkopplung mit einer Waage erfolgen. Für diese Arbeit wurde ein Spritzsystem verwendet, das von Bosch Packaging BoschLabSystem (BLS) entwickelt wurde. Die Dosierung erfolgt gravimetrisch. Um die Schnelligkeit des Dosiervorganges bei beibehaltender Genauigkeit für Dosiervolumen zwischen 1ml und 50ml zu gewährleisten, wurde eine inkrementale Bewegung des Schrittmotors mit Anpassung der Dosiergeschwindigkeit nah an der Sollmenge programmiert. Zunächst werden 75% des Soll-Gewichtes eingewogen. Die Anzahl der zu bewegenden Inkremente des Schrittmotors wird in der Steuerung der Dosieranlage aus der eingegebenen Dichte der Suspension und aus der Geometrie der Spritzen berechnet. Mit der Waage wird kontrolliert, welches Gewicht tatsächlich dosiert wurde. Damit können Dosierfehler durch Luftblasen oder durch Tropfen außerhalb des Dosierbehälters ausgeschlossen werden. Die Annäherung an das Soll-Gewicht erfolgt jeweils durch Zudosierung von 50% der Restmenge, bis der eingegebene Toleranzbereich erfüllt ist. Dadurch reduzieren sich die Anzahl und der Zeitaufwand der Dosierkontrollschritte. Mit diesem Dosiervorgang können in einem Laufprozess Suspensionen mit sehr unterschiedlichen Dichten und in unterschiedlichen Mengen schnell und genau dosiert werden. Es ist prinzipiell möglich, tropfengenau zu dosieren. Die limitierenden Faktoren für die Dosiergenauigkeit sind das Gewicht von einem Suspensionstropfen und die zugelassene Dosierabweichung, die wiederum den Dosierzeitaufwand bestimmt.

Die Dosiergenauigkeit und Reproduzierbarkeit wurde mit Mengen zwischen 0,1g und 20g mit Wasser und mit der PEG-Suspension P2 jeweils 25 Mal getestet. Für Wasser

lag der Fehler für 100mg Dosiermenge bei 3,5 %, zwischen 100mg und 500mg bei 1% und über 1g bei weniger als 0,5%. 1,5g wurden in 15 Sekunden dosiert.

Für P2 wurden 5g Sollmenge mit einem Wert von 4,99g +/- 0,01g mit einer maximalen Abweichung in der Versuchsreihe von -0,64% erreicht. 20g Sollmenge wurde mit einem Wert von 20,07g +/- 0,08g mit einer maximalen Abweichung von 1% in der Versuchsreihe erreicht. Die Dosierung der Suspension P2 bis 20g erfolgte in weniger als 90s. Die entwickelte Dosiereinrichtung ist sehr genau und erlaubt zusätzlich eine sehr feine Abstufung der Zusammensetzungen. Das Dosierprinzip mit Druckförderung wurde für das CHTE-Syntheseverfahren ausgewählt.

#### 4.2.2.4. Mischen

Der Mischvorgang ist in keramischer Aufbereitung sehr kritisch und seine Wirkung hängt sowohl von den eingesetzten Stoffen, von den Maschinenparametern, wie Drehzahl oder Bewegungsrichtungen aber auch von Herstellparametern, wie der Füllmenge, der Menge an Lösemittel oder der Geometrie des Mischbehälters ab [Bau76], [Rie71]. Bei Miniaturisierung von Mischvorgängen ist es schwer Mischergebnisse aus größeren Versätzen zu übertragen, deswegen bleiben Untersuchungen unabdingbar [Des99]. Für die Hochdurchsatz-Synthese sollte der Mischvorgang für kleine und mittlere Mengen zwischen 2ml und 30ml mit weniger als ein paar Minuten Zeitaufwand pro Mischung stattfinden. Die fertige Mischung sollte weiter in der Prozesskette ohne großen Aufwand eines Operators einsetzbar sein.

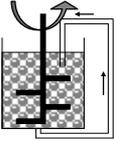
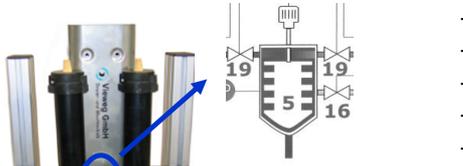
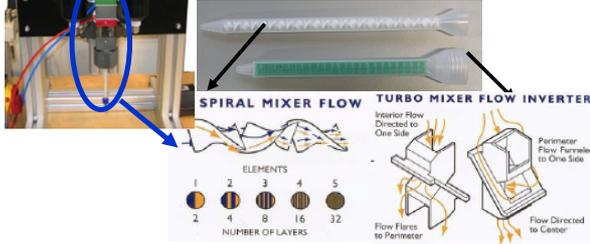
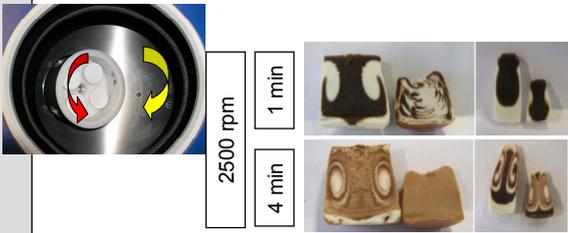
Tabelle 4.6 stellt die evaluierten Mischkonzepte vor. Tabelle 4.7 gibt eine Bewertung in Bezug auf deren Tauglichkeit für die Hochdurchsatz-Synthese.

Attritor und Kugelmühle werden in der konventionellen keramischen Aufbereitung eingesetzt [Bau76], [Ree95]. Deren Wirkung wird durch Rotationsbewegung mit den Mahlmedien hervorgerufen. Der Einsatz der Mahlmedien wirkt sich sehr stark auf die Dispergierung und Feinmahlung aus, da hierbei Mikroverwirbelungen entstehen. Mahlmedien lassen sich aber in einem integrierten und automatisierten Workflow schwer einsetzen. Die Miniaturisierung der Mischungen und Zeiteinsparungen durch Parallelisierung der Mischungen können jedoch mit Hilfe einer Kugelmühle erzielt werden [Dec06].

Eine Mischwirkung ohne Mahlmedien erfolgt durch bewegliche oder statische Teile, die Makroverwirbelungen verursachen. Der Mischprozess kann diskontinuierlich oder kontinuierlich ablaufen (Tab. 4.6). Rührer oder dynamischer Mischer sind Beispiele, in denen ein Rührwerkzeug rotiert und makroskopische Strömungen verursacht. Die beste Mischwirkung mit einem Rührer wurde mit einer Dissolverscheibe mit 5 min Mischzeit und vertikalen Bewegungen, mit einer Drehzahl zwischen 1700rpm und 3000rpm und für Mengen zwischen 5 ml und 20 ml erzielt. In einem statischen Mischer werden zwei Substanzen in einem Mischrohr gegen Mischelemente gepresst. Wegen der Umordnung, Form und Orientierung der Mischelemente erfolgt eine Vermischung der Substanzen durch Strömung, Aufteilung und Scherung. In Tabelle 4.6 sind Windelmischer („spiral“) und Flussinverter-Mischer („turbo-inverter“)

aufgezeichnet. Aufgrund von Farbttests hat sich aber nur der Windelmischer mit mindestens 24 Mischelementen für PEG-keramische Suspensionen als geeignet erwiesen [Nöt06].

**Tabelle 4.6:** Vergleich der Mischtechnologien für den Einsatz in einer Hochdurchsatz-Synthese-Anlage

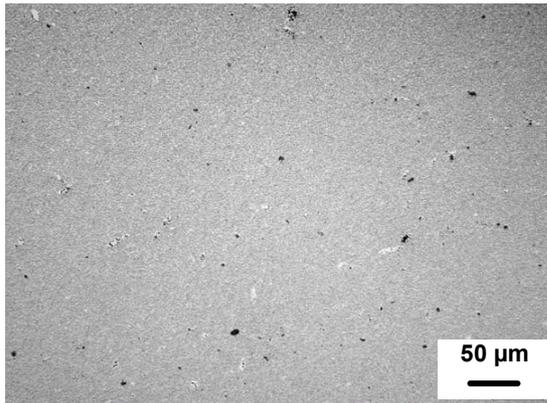
	Evaluierte Mischtechnologien	Bemerkungen	Quelle
Attritor		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Für Versätze &gt; 100g</li> <li>- Mahlperlen + Rührer, Nassmischung</li> <li>- Feinmahlwirkung,</li> <li>- z.B. 800-1000 rpm, 2 Stunden</li> </ul>	
Kugelmühle		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Für Versätze zwischen 20g-50g</li> <li>- Ansatz von Mahlperlen, Nass- und Trocken-Mischung</li> <li>- Feinmahlwirkung</li> <li>- z.B. 500 bis 800 rpm, 3 bis 10 Stunden</li> <li>- parallelisierbar / miniaturisierbar / diskontinuierlich</li> </ul>	
Rührer		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Für Versätze zwischen 5g und 50g</li> <li>- ohne Mahlmedien, Nassmischung</li> <li>- Homogenisierungswirkung</li> <li>- z.B. 2500 rpm, 5 Minuten mit Dissolverscheibe</li> <li>- diskontinuierlich / automatisierbar</li> </ul>	
Dynamischer Mischer		<ul style="list-style-type: none"> <li>- semi-kontinuierlich</li> <li>- mit beweglichem Teil, Nassmischung</li> <li>- Homogenisierungswirkung</li> <li>- Mischkammer: 20 bis 200 mg</li> <li>- automatisierbar</li> </ul>	[BLS]
Statischer Mischer		<ul style="list-style-type: none"> <li>- kontinuierlich</li> <li>- statische Mischelemente</li> <li>- Homogenisierungswirkung, Nassmischung</li> <li>- kleinste Mischmenge: 0,05ml-3ml</li> <li>- Einweg-Mischrohre</li> </ul>	[Vie04]
Speedmixer®		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Für Versätze ab 2g</li> <li>- Mahlmedien nicht erforderlich</li> <li>- für Nass- und Trockenmischung geeignet</li> <li>- z.B. 2000rpm in 1 Minute</li> <li>- diskontinuierlich, parallelisierbar</li> </ul>	[Aus05]

Der Speedmixer® ist ein weiteres Mischaggregat, das asymmetrische Zentrifugalkräfte nutzt, um Substanzen in Minutentaktzeit ohne Mahlmedien zu vermischen [Aus05]. Das Gerät ist in der Lackindustrie verbreitet. Seine Tauglichkeit für Keramiken wurde in dieser Arbeit geprüft. Die Strömungen in den Mischbehältern sind in Tabelle 4.6 durch Farbmischtests mit Knetmassen abgebildet.

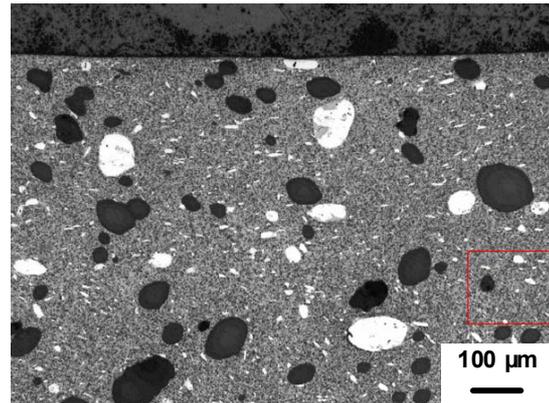
Das Volumen des Behälters, die Füllmenge und die Mischzeit wirken sich auf die Mischgüte aus. Nach 4 Minuten bei 2500 rpm waren die zwei Knetmassen im mittleren Behälter vollkommen vermischt, währenddessen in den kleinen Behältern oder in dem stärker gefüllten Behälter Farbunterschiede zu sehen waren. Nach 20 Minuten waren die Farben in allen Behältern vollkommen homogenisiert. Der Speedmixer® ermöglicht die Vermischung von dünnviskosen, hochviskosen oder plastischen Substanzen, inklusive der Feststoffe ohne Mahlmedien in geschlossenen Behältern ab ein paar Millilitern. Bisher wurde dies mit keinem weiteren Aggregat erreicht. Stoffe mit starkem Unterschied in der Dichte können aber nachteilig durch die Zentrifugalkräfte entmischt werden.

Die Mischwirkungen des Rührers, des statischen Windelmischers mit 24 Mischelementen und des Speedmixers® wurden unter Hochdurchsatzsynthesebedingungen evaluiert. Dazu wurden wie in [Mat04] lichtmikroskopische Schliffbilder von bei 1500°C gesinterten Mischungen aus Zirkonoxid- sowie aus Aluminiumoxid-Suspensionen verglichen. Zirkonoxid und Aluminiumoxid reagieren bei einer Sintertemperatur von 1500°C nicht miteinander. Zirkonoxid erscheint im Lichtmikroskop hell während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dunkel aussieht. Durch den Farbenkontrast ist es möglich, die Qualität der Mischung qualitativ zu bewerten. PEG-basierte Suspensionen P1+P4 und P2+P3 (Tabelle 4.3) wurden im Volumenverhältnis 1:1 dosiert. Es ergibt sich ein Volumenverhältnis Zr:Ti von 55:45vol% für P1+P4 und 50:50vol% für P2+P3. Als Referenz wurde mit der Kugelmühle eine Pulvermischung im 50:50vol% Verhältnis in Wasser innerhalb von einer Stunde hergestellt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ - Pulver besitzen eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  von 0,63 $\mu\text{m}$  bzw. 0,36 $\mu\text{m}$ . Die Anwesenheit von Agglomeraten und die maximale Agglomeratgröße wurden mit einem Grindometer geprüft. In den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen wurden keine Agglomerate festgestellt (<5 $\mu\text{m}$ ). In  $\text{ZrO}_2$ -Suspensionen wurde eine Agglomeratgröße zwischen 18 und 22 $\mu\text{m}$  ermittelt. Diese Agglomerate konnten durch Rezepturanpassung nicht vermieden werden. Nach dem Mischvorgang wurden die Suspensionsmischungen sofort im Trockenschrank bei 100°C gelagert und ohne Pressvorgang gesintert. Mischungen aus Pulvern wurden bei 500 bar uniaxial verpresst. Alle Proben wurden bei 1500°C zwei Stunden lang mit einer Aufheizrate von 100K/h gesintert. Die Proben wurden in Epoxyharz eingebettet, geschliffen und poliert und das Gefüge bei 50-facher bzw. 100-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Mischergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

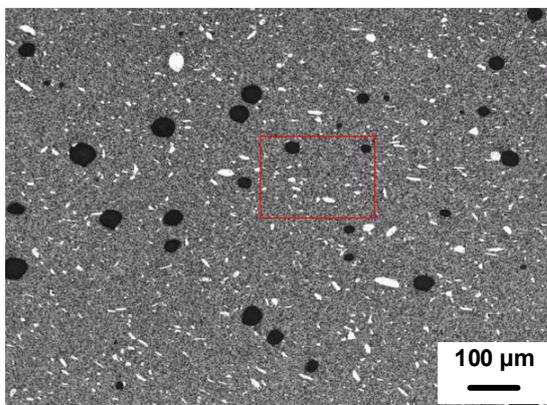
In Referenzmischung (a) sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  sehr fein gemischt und die Matrix in 50-facher Vergrößerung erscheint grau. Einzelne  $\text{ZrO}_2$ -Agglomerate sind zu sehen, was auf die Schwierigkeit der Dispergierung von  $\text{ZrO}_2$  in Wasser zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu ist die Mischqualität aus den kombinatorischen Mischprozessen deutlich schlechter. In diesen Beispielen wurde eine sehr kurze Mischzeit (1 Minute) ausgewählt, um wesentliche Unterschiede zwischen den Mischverfahren zu erläutern.



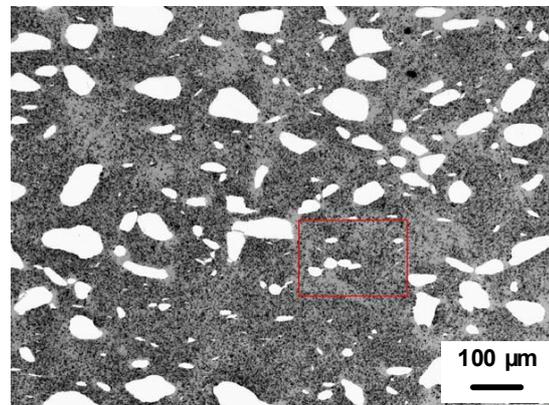
(a) Referenz: Nassmischung von Pulvern mit Mahlperlen und Kugelmühle (1h)



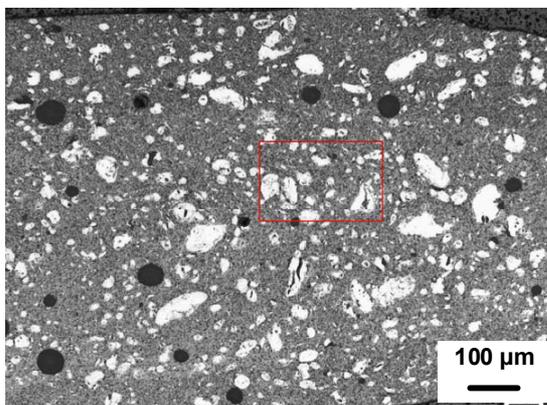
(b) Mischung der Suspensionen P1 und P4 mit Rührer (60s, Dissolverscheibe, 1700rpm)



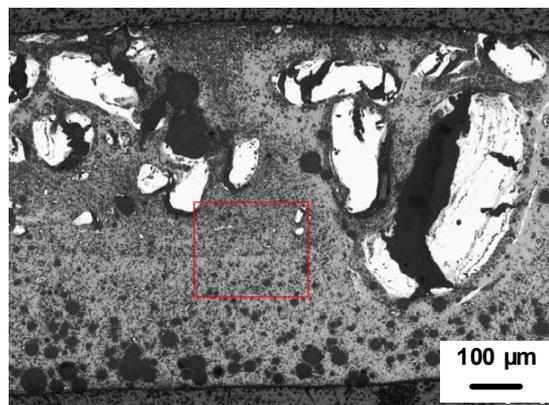
(c) Mischung der Suspensionen P1 und P4 mit Speedmixer (60s, 2000rpm)



(d) Pulvermischung mit Speedmixer (60s, 2000rpm)



(e) Mischung der Suspensionen P1 und P4 mit statischem Mischer (24 Mischelemente)



(e) Mischung der Suspensionen P2 und P3 mit statischem Mischer (24 Mischelemente)

**Abb. 4.11:** Schliffbilder gesinterter Proben aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Mischungen für die Evaluierung der Mischwirkung unterschiedlicher Aggregate. Vergleich zwischen Kugelmühle mit Mahlperlen, Rührer mit Dissolverscheibe, Speedmixer® und statischem Mischer.

Mit dem Rührer (b) sind  $100\mu\text{m}$  bis  $150\mu\text{m}$  große abgerundete  $\text{ZrO}_2$ -Einschlüsse in einer grob gemischten Matrix entstanden. Die riesigen Poren von  $40$  bis  $200\mu\text{m}$  Durchmesser können zum Teil bei der Präparation durch herausgelöste  $\text{ZrO}_2$ -

Einschlüsse hervorgerufen werden. Ein Teil davon ist durch Luft-Einschlüsse während der Mischung mit der Dissolverscheibe entstanden. In der Matrix sind weitere 10 bis 20µm lange ZrO<sub>2</sub>-Agglomerate statistisch verteilt. Abbildung (c) zeigt die Mischwirkung des Speedmixers®. Längliche ZrO<sub>2</sub>-Agglomerate von unter 25 µm sind in der Matrix statistisch verteilt. Ein paar einzelne Agglomerate weisen eine Länge zwischen 50-70µm und eine Breite bis zu 20µm auf. Luftblasen von ~50 µm Durchmesser sind im Material sichtbar. Abbildung (e) zeigt die Mischwirkung des statischen Mixers mit den gleichen Suspensionen wie (b) und (c). Es sind 20 bis 150µm große ZrO<sub>2</sub>-Einschlüsse zu erkennen, deren Verteilung und Orientierung auf die Strömung im statischen Mischer zurückgeführt werden kann. Beim Vergleich der Mischungen aus (b), (c) und (e) zeigt der Speedmixer® die beste Mischwirkung. Abbildung (f) entstand aus der Mischung von P2 und P3 mit dem statischen Mischer. Die Suspensionen P2 und P3 waren hochviskos bzw. dünnflüssig. Zwischen der ZrO<sub>2</sub>-Suspension P2 (oben) und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension P3 (unten) ist eine Grenzfläche erkennbar. Blasen im unteren Bereich deuten auf unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten der beiden Suspensionen hin. Eine solche Abhängigkeit von der Viskosität der Suspensionen ist mit dem Rührer mit Dissolverscheibe und mit dem Speedmixer® nicht zu beobachten. Wegen der großen Anzahl an Verbindungen, die in kombinatorischen Versuchen eingesetzt werden müssen, ist eine genaue Kontrolle der Viskosität der Suspensionen schwer durchführbar. Durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten im statischen Mischer besteht die Gefahr, die vorgegebene Stöchiometrie zwischen Komponenten nicht einhalten zu können. Dadurch sind statische Mischer für einen Ansatz in kombinatorischen Prozessen trotz ihrer Anwendungen bei Keramiken wie in [Cro76] und [Mat04], und trotz der Vorteile in der Schnelligkeit der Mischung, im geringen Materialverbrauch, im einfachen Automatisierungsgrad und beim Ausfall des Reinigungsaufwandes durch Einweg-Mischer nicht geeignet.

Bild (d) in Abb. 4.11 zeigt die Wirkung des Speedmixers® für die trockene Pulvermischung im Vergleich zur Nassmischung, dargestellt im Bild (c). Es wird deutlich, dass die Verarbeitung von nassaufbereiteten Rohstoffen in Form von Suspensionen das Mischverfahren wie auch das Dosierverfahren begünstigt.

Tabelle 4.7 fasst die Bewertung der evaluierten Mischverfahren zusammen. Dynamische Mischer weisen die gleichen Nachteile wie statische Mischer auf. Eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung aus dem kontinuierlichen Mischkamin ist nicht gewährleistet. Der Speedmixer® weist die beste und schnellste Mischwirkung auf. Durch Einsatz von parallelen Behältern (6, 12, oder 16 Stück) können mehrere Mischungen ohne Mahlmedien gleichzeitig erfolgen. Der Speedmixer lässt sich aber in einem automatisierten Workflow ohne Operator-Eingriff nur schwer integrieren. Rührer mit vertikaler Bewegung lassen sich einfacher in einer automatisierten Anlage integrieren. Rührer mit einer Dissolverscheibe zeigen aus den ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischversuchen eine mittelmäßige Mischwirkung. PZT- und KNN-Zusammensetzungen konnten jedoch mit angepasstem Rührverfahren erfolgreich synthetisiert werden (siehe Abschnitt 4.5). Ein Grund dafür könnte in den Diffusionsmechanismen liegen, die während der Reaktivsinterung trotz mangelhafter Mischqualität ausreichend ablaufen. Deswegen wurde für den Mischprozess ein Rührwerkzeug in der automatisierten Synthese-Anlage

implementiert. Mischungen mit dem Speedmixer® fanden parallelisiert außerhalb der Synthese-Anlage statt.

**Tabelle 4.7:** Bewertung der Mischverfahren für Hochdurchsatz-Synthese

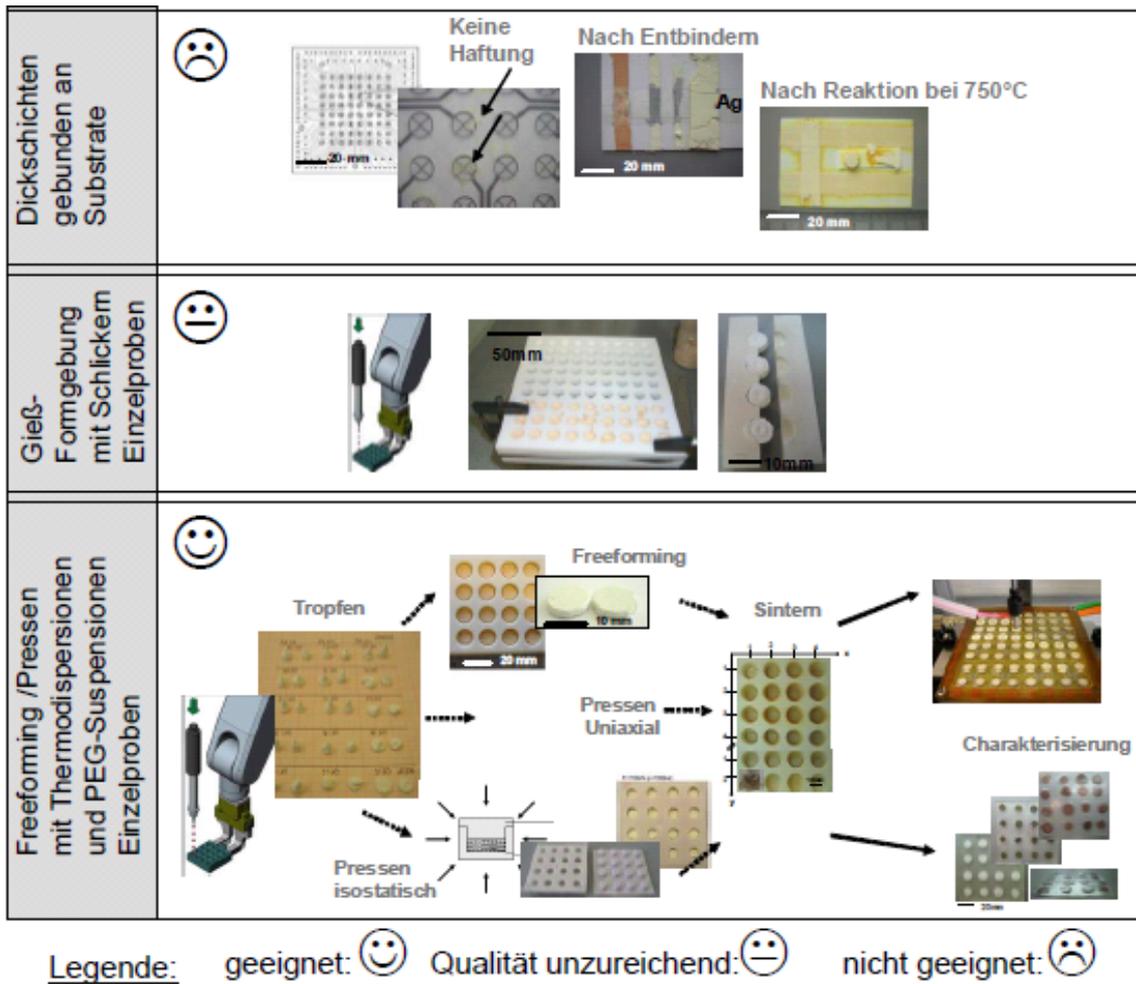
Mischverfahren \ Bewertungsparameter	diskontinuierlich				kontinuierlich	
	Attritor	Kugelmühle	Rührer	Speedmixer	Statischer Mischer	dynamischer Mischer
Misch-Geschwindigkeit	-	-	+	++	++	+
Niedriger Materialverbrauch pro Mischung	-	-	-	+	++	-
Mischwirkung	++	++	0	+	0	0
Vermeidung von Kontamination / Erhalt der Stöchiometrie	-	++	-	++	--	--
Universalität für Materialsysteme	++	++	+	++	-	-
Flexibilität in DoEs / Anzahl an Komponenten	++	++	++	++	-	-
Benutzerfreundlichkeit / weniger Wartungsaufwand	-	-	0	+	+	-
Eignung für Miniaturisierung	--	+	0	++	++	0
Eignung für Automatisierung	--	--	++	-	++	++
Entscheidung für CHTE-Verfahren			X	X		

**Legende:** ++: sehr geeignet; +: geeignet; 0: eher ungeeignet, -: ungeeignet, --: nicht tauglich

#### 4.2.2.5. Formgebung

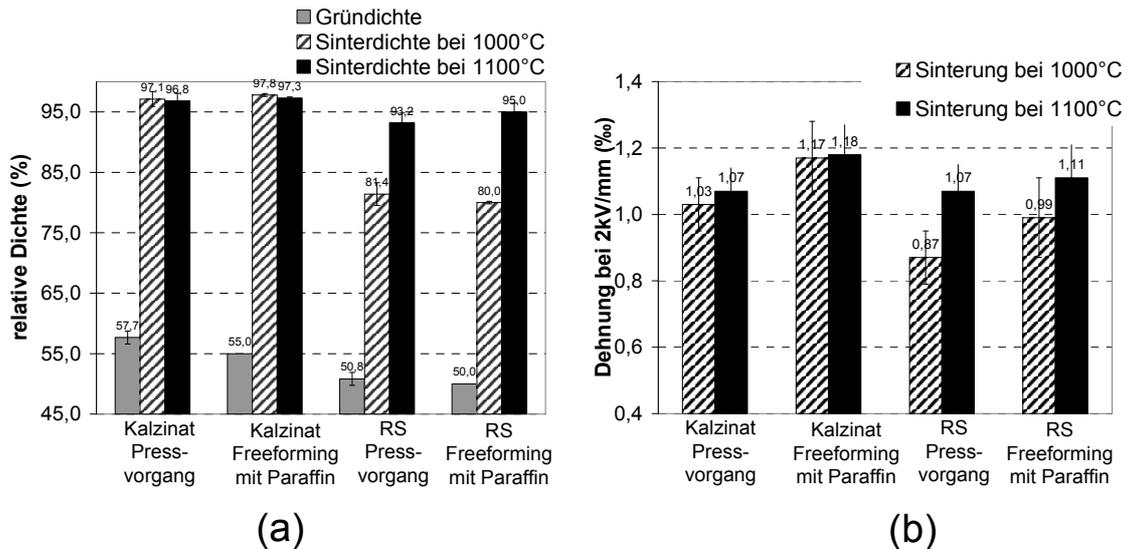
Als Kriterien wurden die Schnelligkeit der Formgebung und die Qualität der Probenkörper bewertet. Die Probenkörper sollten in einer Form liegen, die eine aussagekräftige und beschleunigte Charakterisierung ermöglichen. Abbildung 4.12 enthält eine Bewertung untersuchter Formgebungsverfahren. Die Formgebung sollte aus den hergestellten Suspensionsmischungen erfolgen.

Die Einbindung des Materials an ein einfaches oder funktionalisiertes Substrat war nicht zielführend, wie in Abb. 4.12 gezeigt. Es wurde entweder keine Haftung gewährleistet, oder die Dickschichten wiesen Risse und Wechselwirkungen mit dem Träger auf. Vielversprechender war die Formgebung von einzelnen Proben durch Gießen in eine Form oder durch „Freeforming“. „Freeforming“ ist eine Formgebung, die mit hochviskosen und hochgefüllten Suspensionen angewendet werden kann. Aus einer Mischung werden mehrere Tropfen appliziert, die durch ihr Fließverhalten oder durch leichte Beschwerung die Form von Scheiben mit 0,8 bis 2 mm Dicke und 8 bis 12 mm Durchmesser annehmen. In diesem „Freeforming“-Verfahren entfallen die übrigen Pressvorgänge. Dieser Prozess funktioniert mit Paraffinsystemen hervorragend.



**Abb. 4.12:** Bewertung unterschiedlicher Formgebungsverfahren für die Hochdurchsatz- und die kombinatorische Synthese.

Abbildung 4.13 zeigt die Wirkung der Formgebung durch „Freeforming“ und durch konventionelle Pressvorgänge auf die Dichte (Abb.4.13(a)) und auf die Dehnungseigenschaften des PZT-SKN-Referenzmaterials (Abb. 4.13 (b)). Dafür wurden ein Teil des Kalzinats und ein Teil der homogenen Rohstoffmischung (Mischung vor Kalzination) zu Thermodispersionen mit Paraffin verarbeitet. Thermodispersionen mit 55vol% Kalzinat und 50vol% Rohstoffmischung wurden aufbereitet. Probenkörper aus den beiden Thermodispersionen wurden durch „Freeforming“ hergestellt. Probenkörper aus dem gleichen Kalzinat und aus der gleichen Rohstoffmischung wurden bei 300 bar uniaxial und bei 2000 bar kaltisostatisch gepresst. Die Proben aus der Formgebung durch Pressen und aus dem „Freeforming“ wurden bei 1000°C und 1100°C ohne Entbinderungsprozess gesintert.



**Abb. 4.13:** Verdichtungsverhalten (a) und Dehnung (b) von Probenkörpern, die durch konventionelle Pressvorgänge oder durch Freeforming mit Thermosdispersionen (basierend auf Paraffin) hergestellt wurden. Vergleich bei zwei Sintertemperaturen (1000°C, 1100°C, jeweils 6 Stunden Haltezeit) und zwischen Kalzinat und Reaktionssinterprozess (RS).

Es kann für die beiden Sinterbedingungen keinen signifikanten Unterschied in der Sinterdichte und in der Dehnung in Abhängigkeit des Formgebungsverfahrens beobachtet werden. Tendenziell zeigen die Dehnungswerte der Proben, die mittels „Freeforming“ aus dem Kalzinat und bei 1000°C gesintert wurden, etwas bessere Ergebnisse als die der gepressten Proben. Unterschiede zwischen der Sinterung des Kalzinates und der Reaktionssinterung wurden, wie in Abschnitt 4.2.1.1 bereits gezeigt, sowohl für die gepressten Proben als auch für die Proben aus „Freeforming“ beobachtet. Die Eigenschaften der Proben aus dem Pressvorgang und aus „Freeforming“ zeigen den gleichen Verlauf.

Das „Freeforming“ wurde auf Proben aus wässrigen PEG-Suspensionen erweitert. Im Vergleich zu Proben aus Thermosdispersionen sind Proben aus PEG-Suspensionen brüchig, schwerer zu verformen und weisen eine höhere Porosität auf. Untersuchungen im Rahmen eines ersten Screenings können jedoch durchgeführt werden. Der Nachteil der PEG-Suspensionen beim „Freeforming“ wurde durch den Wegfall der Heißdosierung und der Heißmischung kompensiert. Um Proben von besserer Qualität im Rahmen eines sekundären oder tertiären Screenings herstellen zu können, wurden Pressvorgänge mit einer isostatischen oder uniaxialen Presse implementiert. (Abb.4.12). Dafür eignen sich die PEG-wässrigen Suspensionen am besten. Die Suspensionen wurden so eingestellt, dass nach Trocknung ein PEG-Gehalt von 2 bis 3 vol% vorliegt, was das Pressen der Tropfen begünstigt.

Um die Handhabung für die thermischen Prozesse und die Charakterisierung zu vereinfachen, wurden die Proben in Materialbibliotheken von freien 4x4 Proben organisiert (Abb. 4.12). Für die XRD-Analyse wurden zusätzlich Materialbibliotheken in Epoxyharz eingebettet und geschliffen. Es entsteht eine Materialkarte mit 4x4 Positionen.

#### 4.2.2.6. Entscheidung für das CHTE-Syntheseverfahren

Für das CHTE-Syntheseverfahren wurde eine nasse Verarbeitung der Rohstoffe in Form von thermoplastischen Wachssuspensionen und PEG-wässrigen Suspensionen favorisiert. Ein Spritzensystem wurde für die Förderung und Dosierung der Suspensionen ausgewählt. Der Mischprozess wurde mit einem Rührer mit Dissolverschleibe und vertikaler Bewegung verwirklicht. Damit war die Automatisierung in einer einzigen Anlage durchführbar und der Mischprozess für eine Vielzahl von Verbindungen tauglich. Zusätzlich wurde ein externes Mischaggregat (Speedmixer®) mit 6, 12 und 16 parallelisierten Mischplätzen in der Prozesskette integriert. Damit konnten verbesserte Mischwirkungen in Minutentaktzeit erzielt werden. Die Dosierung und die Mischung erfolgen diskontinuierlich. Die Formgebung erfolgt für das primäre Synthese-Screening durch „Freeforming“. Ein Pressvorgang wurde für Proben aus sekundären und tertiären Screenings integriert. Materialbibliotheken bestehen aus einzelnen freien diskreten Proben, die in 4x4-Matrizen organisiert wurden.

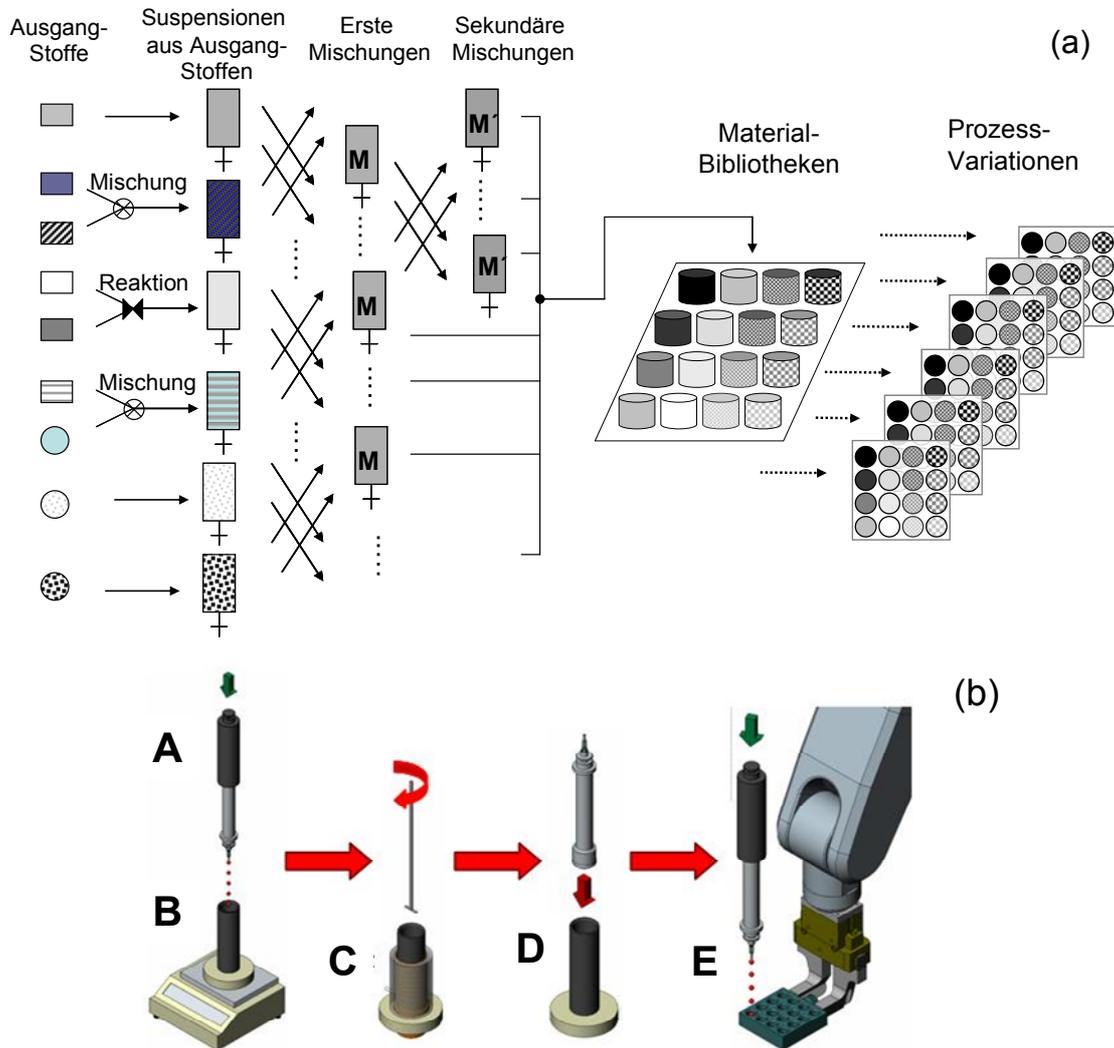
#### 4.2.3. Synthese-Workflow und Automatisierungskonzept

Das CHTE Syntheseverfahren basiert auf einem „Split & Plot“-Design, wie es in Abb. 4.14 (a) dargestellt ist [Caw03].

Das automatisierte Konzept sollte flexibel sein und für die Bearbeitung von einer Vielzahl von dünnflüssigen bis hoch viskosen Medien in unterschiedlichen Screeningniveaus geeignet sein. Patentierte BLS-Spritzen [BLS06] wurden dafür eingesetzt. Die Dosierbehälter dieser Spritzen werden ebenfalls als Misch-Behälter verwendet, was das oben genannte „Split & Plot“-Design ermöglicht (Abb. 4-14 (b)). Kolben, Behälter und die fertig montierten Spritzen haben standardisierte Abmessungen und können beliebig miteinander kombiniert werden.

Selektierte Ausgangsstoffe werden als Suspensionen verarbeitet und in fertig montierten Spritzen gelagert (Abb. 4-14-(a) und 4-14-(b) (A)). Ausgewählte Suspensionen aus Ausgangsstoffen werden miteinander in unterschiedlichem Mengenverhältnis in einem standardisierten Spritzenbehälter dosiert (B) und dann im Spritzenbehälter vermischt (C). Die genaue Dosierung von geringen Mengen an Dotierstoffen erfolgt durch Salzlösungen oder verdünnte Suspensionen. Durch die Verwendung von Vormischungen und reagierten Randsystemen als Ausgangsstoffe ist eine feine Abstufung und Kontrolle der Stöchiometrie der Zusammensetzungen möglich. Die somit hergestellten ersten Mischungen werden ebenfalls in Spritzen gelagert (D). Ein Teil der ersten hergestellten Mischungen kann wiederverwendet werden, um neue Zusammensetzungen zu generieren (Abb. 4-14 (a)). Dadurch wird die Anzahl von zeit- und kostenintensiven, als auch fehlerbehafteten Dosiervorgängen reduziert. Die Mischungen werden mehrmals auf 4 mal 4 Bibliotheken appliziert (E). Diese Bibliotheken von Materialien werden unterschiedlich prozessiert. In jeder Kavität der Bibliotheken entsteht ein Material, dessen Eigenschaften von der Zusammensetzung und der Prozessierung abhängt. Eine typische Menge für erste Mischungen beträgt 10

bis 40 ml, für sekundäre Mischungen zwischen 5 und 10 ml und applizierte Mengen zwischen 0,2 und 1 ml.



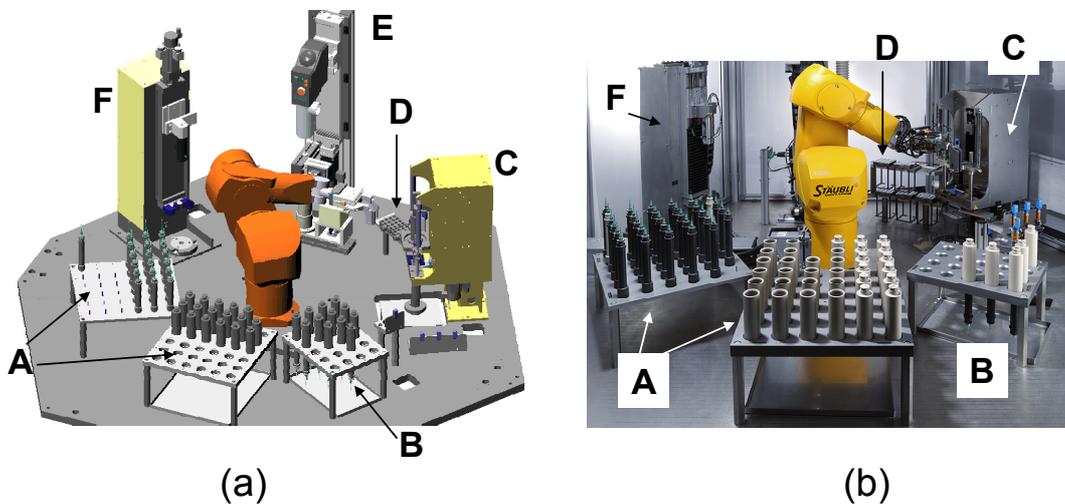
**Abb. 4.14:** (a): CHTE-Syntheseverfahren basierend auf dem „Split & Plot“-Design [Caw03]; (b): Konzept der angewandten patentierten BLS-Spritzen.

Eine automatisierte Synthese-Station basierend auf dem Prinzip der BLS-Spritzen wurde mit dem Bereich Verpackungstechnik entwickelt. Der Prototyp ist in Abb. 4.15 dargestellt.

Die Anlage setzt sich im Wesentlichen aus folgenden Elementen zusammen (Abb. 4.15):

- Herzstück der Anlage ist ein Vier-Arm-Roboter in der Mitte
- Ablagefläche für Spritzen-Komponenten und neue Mischungen (A)
- Ablagefläche für Masterbatches und Ausgangsstoffe (B)
- Dosiereinheit mit integrierter Waage und Schiene zur Vermeidung des Nachtropfens (C)
- Mischeinheit mit integriertem Rührwerk und Reinigungstation (E)

- Montage-Einheit für die Fertigstellung der Spitzen (F)
- Ablagefläche für die Materialbibliotheken (D)



**Abb. 4.15:** Schema (a) und Bild (b) der automatisierten Synthese-Station mit Ablagefläche mit Spritzen-Komponenten, Kolben und Behälter (A), Ablagefläche für Spritzen mit Ausgangsstoffen gefüllt (B), gravimetrische Dosiereinheit (C), Applizierbibliotheken zur „Split & Plot“ Technik (D), Misch- und Reinigungseinheit (E), Montage-Einheit (F), Mitte: 4-Achser Armroboter.

Die Synthese-Station bringt im Vergleich zum Stand der Technik folgende neue Lösungsansätze mit:

- Modulares Konzept mit unterschiedlichen Einheiten, die durch einen zentralen Roboter bedient werden. Die einzelnen Einheiten der Anlage können auch getrennt voneinander betätigt werden. Eine Ergänzung von Einheiten in komplexen Anlagen ist möglich [BLS06]. Dosier- und Mischprozesse sind diskontinuierlich und können parallel ablaufen.
- Einsatz von BLS-Spritzen, was das Prinzip von „Split & splot“ ermöglicht [BLS06].
- Die Anlage ist für die Dosierung von Medien mit bis 500 Pa.s mit einer minimalen Genauigkeit von  $\pm 1\%$  für alle eingesetzten Stoffe geeignet. Ein Dosiervorgang von 1,5g dauert unter 20 Sekunden. Bei schwierigen Stoffen bleibt der Dosiervorgang unter 90 Sekunden.
- Relativ große Mischgüte zwischen 2ml und 40ml können adressiert werden.

Der Vier-Arm-Roboter ergreift einen leeren Kolben aus (A) und eine Spritze mit den Ausgangsstoffen aus (B) (Abb.4.15). Er belegt die Dosiereinheit (C). Eine beliebige Menge von den Ausgangsstoffen wird gravimetrisch dosiert. Nachdem der Dosiervorgang abgeschlossen ist, greift der Arm-Roboter die Dosierspritze und stellt sie auf die Ablagefläche (B) zurück. Er ergreift die nächste Spritze mit den zu dosierenden Ausgangsstoffen und wiederholt den Dosiervorgang.

Die Homogenisierung erfolgt im integrierten Rührwerk (C). Der Kolben einer Spritze dient auch als Mischbehälter. Zwischen zwei Mischvorgängen wird das Rührwerk in der

Reinigungsstation gesäubert. Es besteht aber ein Restrisiko von Querkontamination, weshalb die Reihenfolge der Versuche anzupassen ist, um Einflüsse von Querkontamination zu minimieren.

Zum Schluss wird die Spritze im Roboter automatisch fertig montiert (F) und eine beliebige Menge der Mischung wird in Kavitäten von Materialbibliotheken gravimetrisch aufgebracht (E).

Ein externer Mischvorgang ist ebenfalls möglich. Behälter werden parallel in einer intensiven Mühle (Speedmixer®) innerhalb von ein paar Minuten mit Mahlwirkung homogenisiert.

Tropfenförmige bis scheibenförmige Proben werden aus den dosierten Mischungen ohne weitere Bearbeitung hergestellt. Eine bessere Probengeometrie kann außerhalb der Synthese-Station durch Pressvorgänge erreicht werden.

Der Prozess in der Synthese-Station wird über die Steuerung gestartet und überwacht. Alle Soll- und Ist- Einstellungen sowie Fehlermeldungen werden in Output Files gespeichert. Am Ende einer Rezeptentwicklung generiert die Software Prozessprotokolle, in denen das Rezept, ein Formular zum Ablauf jeder Phase mit den dazu aktuellen Parametern, abgelegt wird. Sämtliche relevanten Prozessdaten können in einem Datenbanksystem wie Microsoft Access® eingelesen und gespeichert werden.

Ein Durchsatz von 32 bis 64 neuen Zusammensetzungen pro Tag ist möglich. Bis zu 20 verschiedene Suspensionen können für die Einwaage eingesetzt werden.

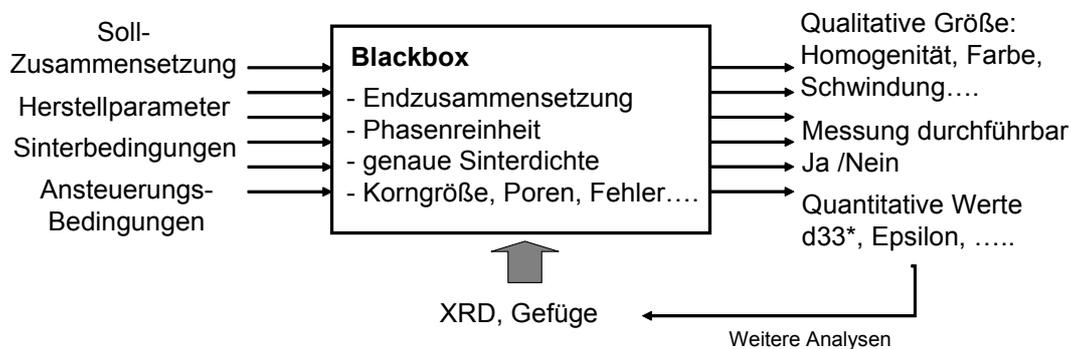
### 4.3. Hochdurchsatz-Charakterisierung

Eine geeignete Verknüpfung zwischen Hochdurchsatz-Synthese und Charakterisierung spielt eine Schlüsselrolle für die Effektivität einer kombinatorischen Methodik. Die zu entwickelnde Hochdurchsatz-Charakterisierung soll aussagekräftige Aufschlüsse über die Eignung der kombinatorisch entwickelten Materialien für aktorische Anwendungen geben.

Die Tauglichkeit und Aussagekraft von analytischen, elektrischen und elektromechanischen Hochdurchsatz-Charakterisierungsverfahren wurde zunächst evaluiert und anschließend Auswertungsstrategien entwickelt. Daraufhin wurde ein beschleunigtes und automatisiertes Charakterisierungskonzept implementiert.

#### 4.3.1. Blackbox-Konzept

Die Zusammensetzung, die Struktur und die Messbedingungen beeinflussen stark die Eigenschaften von Materialien. Bei der Hochdurchsatz-Charakterisierung kann aus Zeit- und Kostengründen, sowie prozesstechnisch bedingt, nur eine eingeschränkte Anzahl an Informationen erfasst und bearbeitet werden. Um Fehlinterpretation aufgrund von Wissenslücken zu vermeiden, wurde - wie in Abbildung 4.16 dargestellt - ein Blackbox-Konzept [Pot03] angewendet.



**Abb. 4.16:** Blackbox-Konzept für die Charakterisierung der kombinatorischen Proben.

Die synthetisierte Probe wird global als eine „Blackbox“ betrachtet, die unter Hochdurchsatz unzugängliche Größen beinhaltet. Zu diesen Größen zählen zum Beispiel die Endzusammensetzung, die Phasenreinheit, die Sinterdichte, die Korngröße, die Korngrößenverteilung sowie die Anwesenheit von Poren oder Sekundärphasen. Diese Größen beeinflussen aber ebenfalls die Endigenschaften der Probe. Bekannt sind nur die Eingangs- und Ausgangsgröße. Unter den Eingangsgrößen sind die Sollzusammensetzung, die Herstellparameter und die Messbedingungen erfasst. Mit Ausgangsgröße sind qualitativ oder quantitativ zugängliche und aufgezeichnete Werte gemeint.

Durch systematische Variationen der Herstellbedingungen, wie Zusammensetzung und Sinterbedingungen und der Messbedingungen sowie angesteuerte elektrische Felder oder Frequenzen, können Wirkrichtungen im Materialsystem erkannt werden.

Dadurch ist es möglich, Hypothesen über Phasenreinheit oder Anwesenheit von Fehlern zu erstellen. Diese Hypothesen können für ausgewählte Proben mit herkömmlichen Charakterisierungsverfahren geprüft werden. Die Anzahl und der Komplexitätsgrad der bewerteten Eingangs- und Ausgangsgröße hängen vom Screeningniveau und vom zugelassenen Risiko für Fehlinterpretation ab.

### 4.3.2 Bewertung der Synthese

Eine erste Aussicht auf den Synthese-Erfolg erfolgt systematisch sofort nach der Sinterung durch qualitative Ja/Nein-Klassifizierung.

Geprüft wird:

- ob die Farbe der Probe homogen ist.
- ob das Schwindungsverhalten homogen ist und keine Aufschmelzungen zu beobachten sind.
- ob keine Wechselwirkungen mit dem Träger oder anderen Materialien zu beobachten sind.

Wurden einer oder mehrere dieser Punkte mit nein beantwortet, dann werden weitere Messergebnisse an der Probe in der Datenverwaltung vermerkt. Ursachen für solche Erscheinungen können zum Beispiel ein fehlerhafter Herstellprozess, die Anwesenheit von Fremdphasen oder ungeeignete Sintertemperaturen sein.

Der Verdichtungsgrad wird erstmal halbquantitativ durch das Schwindungsverhalten im Durchmesser evaluiert, unter der Voraussetzung, dass die Verdichtung im Volumen homogen ist. Für genaue Auswertungen wird die Dichte mit Hilfe der Auftriebsmethode an gewählten Proben oder Materialbibliotheken gemessen.

Bei Verknüpfung dieser einfachen Daten mit mehreren Zusammensetzungen und Herstellbedingungen entsteht ein erstes Bild über die Synthetisierbarkeit des Materialsystems.

### 4.3.3. Strukturinformationen

Röntgenuntersuchungen bringen die erforderlichen Erkenntnisse über den Synthese-Erfolg und die Struktur des Materials. Leider sind XRD-Untersuchungen zeit- und kostenintensiv und können nicht systematisch für zahlreiche Proben eingesetzt werden. Zum Beispiel dauert eine konventionelle XRD-Messung 2,5 Stunden statt 20 Sekunden für eine elektromechanische Charakterisierung und erfordert hundertfache Mehrkosten. Als Konsequenz wurde ein „Blackbox“-Konzept, wie im Abschnitt 4.3.1 beschrieben, für die Charakterisierung der kombinatorischen Proben verwendet. XRD-Untersuchungen bleiben aber für die Prüfung der Randsysteme oder von aussichtsreichen Verbindungen und im Rahmen eines breiten primären Screening mit Phasenmapping unabdingbar. Geprüft wurden Beschleunigungsansätze in der Durchführung und in der Auswertung von Röntgenuntersuchungen.

- *Ansätze zur beschleunigten Durchführung:*

Bibliotheken aus 16 (4x4) Proben wurden in Epoxyharz eingebettet und angeschliffen. Dadurch wurden die Handhabung und die Präparation der Proben parallelisiert. Die Bibliotheken wurden in ein Diffraktometer (Brucker, D8) eingespannt und die manuelle Fokussierung auf einer reduzierten Anzahl von Punkten durchgeführt. Dafür war es notwendig, dass die Höhenunterschiede zwischen Proben höchstens 0,1 mm betragen. Die 16 Proben wurden durch Eingabe ihrer X- und Y-Koordinate automatisiert angefahren. Durch die Verwendung eines Flächendetektors können mehrere Peaks gleichzeitig detektiert werden, was eine beschleunigte Aufnahme der Diffraktogramme ermöglicht. Standardmessungen erfolgen mit einem Kapillardurchmesser von 0,5mm und einer Messzeit von 300 Sekunden pro Frame, was einem Messaufwand von 35 Minuten pro Probe entspricht. Es wurde festgestellt, dass auch mit einer verkürzten Messzeit von 105 Sekunden pro Probe ausreichende Informationen aus den Diffraktogrammen erhalten werden (Messbedingungen: Kapillardurchmesser 0,8mm und 15 Sekunden Messzeit pro Frame) [Nöt06]. Kleine Peaks von weniger als 10 Counts bei konventioneller Messung konnten hier nicht mehr aufgelöst werden, was aber durch eine 20-fache Zeitersparnis kompensiert wurde.

- *Ansätze zur beschleunigten Auswertung:*

Eine Herausforderung liegt in der schnellen Auswertung einer großen Anzahl an Diffraktogrammen und in der Speicherung und Bereitstellung der gewonnenen Informationen. Zwei Ansätze wurden verfolgt:

o qualitative Ja/Nein-Klassifizierung.

Systematisch wurden die Diffraktogramme bezüglich folgender Aspekte bewertet und Informationen in binärer Form von Ja/Nein Antwort gespeichert:

- Wurde die erwartete Phase synthetisiert?
- Sind die eingesetzten Rohstoffe noch vorhanden?
- Sind Fremdphasen vorhanden?

Genauere Auswertungen, wie Identifikation der Fremdphasen oder Bewertung der Form der Perowskitpeaks, wurden in einzelnen Fällen durchgeführt. Diese Informationen sind nur in Form von Kommentaren verfügbar.

o mathematische Profilanalyse.

Die Software Polysnap eignet sich für die gleichzeitige Auswertung von bis zu 1500 Diffraktogrammen. Die Methodik basiert auf einer rein mathematischen Profilanalyse; keine kristallographischen Überlegungen sind in dem mathematischen Modell hinterlegt. Das Programm vergleicht die Diffraktogramme untereinander und gruppiert diese nach ihrer Ähnlichkeit in verschiedenen Klassen, sogenannten „Clusters“ [Bar04a-b-c], [Gil04]. Die optimale Clusteranzahl wird durch einem Algorithmus bestimmt [Bar04b]. Die Diffraktogramme werden in Form einer Datenpunktmatrix niedergeschrieben und in ihre Eigenvektoren oder sogenannte Hauptkomponenten zerlegt. Die große Datenmenge eines Spektrums, wie Lage und Intensität der Peaks, werden auf wenige charakteristische Kenngrößen vereinfacht. Das Modell beschreibt lediglich den Ähnlichkeitsgrad zwischen den

Diffraktogrammen. Ausführliche Beschreibungen über Profilanalysen sind [Bar04a] zu entnehmen. Die Methode und die Software Polysnap wurden in den Abschnitten 4.5.2 und 5. verwendet. Es ist möglich, durch Auswahl des 2 $\theta$ -Bereiches spezifische Fragestellungen wie Anwesenheit von Fremdphasen oder Form der Perowskit- Peaks zu adressieren. 2 $\theta$ -Bereiche zwischen [5°-80°], [30°-55°] und [44°-47°] wurden im Rahmen dieser Arbeit analysiert und bewertet.

Die Ergebnisse von solchen Ähnlichkeitsanalysen hängen von der Auswahl der gesamten Diffraktogramme ab auf denen die Cluster-Analyse durchgeführt wurde. Deswegen sollte die Auswahl der Diffraktogramme für Profilanalysen mit den adressierten Fragestellungen zusammenpassen.

### 4.3.4 Elektrische und elektromechanische Eigenschaften

#### 4.3.4.1. Vorgehensweise

Elektrische Charakterisierungsverfahren wurden bezüglich ihrer Kompatibilität mit den Präparationsverfahren, ihrer Übertragbarkeit für automatisierte Hochdurchsatz-Anlagen und ihrer Aussagekraft über das Dehnungsverhalten evaluiert.

Aus der kombinatorischen Synthese werden einzelne tablettenförmige Probenkörper geformt. Es war möglich, reaktionsgesinterte PZT-Proben mit einer Sinterdichte von 50% der theoretischen Dichte mit Hochspannung ohne Durchschlag anzusteuern (Abschnitt 4.2.1.1).

Folgende elektrische und elektromechanische Messungen sind für CHTE-Charakterisierung vorgesehen:

1. Impedanz-Kleinsignal-Messungen bei 1V über einen Frequenzbereich zwischen 20Hz und 1MHz. Die Dielektrizitätskonstante und der Verlustwinkel werden berechnet. Solche Kleinsignalmessungen wurden für die Charakterisierung von kombinatorischen piezokeramischen Dünnschichten in [Tak98] und später in [And07], [Fuj08] verwendet. Die Messungen sind zerstörungsfrei.
2. Dehnungsmessungen bei größeren E-Feldern (>500V). Der Vorteil dieser Messungen ist eine anwendungsnahe Charakterisierung. Es besteht aber das Risiko von Durchschlägen während der Ansteuerung, wodurch die Proben beschädigt werden. Solche Messungen können dazu den Polungszustand des Materials ändern. Deswegen ist die Reihenfolge solcher Versuche entscheidend.
3. Polarisationsmessungen bei niedrigeren E-Feldern (<500V/mm) und hohen E-Feldern (>500V/mm). Durch die Form der Polarisationskurve wird das Verhalten des Materials unter quasistatischen Bedingungen evaluiert.

Folgende Vorgehensweise wurde für den Aufbau eines CHTE-Charakterisierungsverfahrens verfolgt:

- Unterschiedliches Materialverhalten von reinen Dielektrika bis zu Ferroelektrika wurde anhand von Literaturdaten (Abschnitt 2.3, Abb. 2.9) und Messversuchen mit unterschiedlichen Materialproben und unterschiedlicher Qualität phänomenologisch betrachtet.

- Aus den beobachteten Ergebnissen wurde eine Auswertungsmethodik entwickelt.
- Ein automatisiertes Auswertungsverfahren wurden konzipiert und implementiert.

#### 4.3.4.2. Erkennung von Musterverhalten und Messfehlern

Die gemessenen Eigenschaften der Probenkörper können stark abhängen von:

- dem tatsächlichen Potential der Zusammensetzung
- der Dichte und Phasenreinheit der Probe
- den Ansteuerungsbedingungen
- den Prüfbedingungen in der Messanlage
- sowie unerwarteten Artefakten in den Messanlagen aufgrund unerwarteten Verhaltens neuer Materialien.

Musterverhalten und auftretende Fehler wurden aufgelistet, damit eine erfahrungsbasierte und realitätstreue Charakterisierungsmethodik entwickelt werden konnte.

#### *Impedanz Kleinsignal Messungen*

Materialinformationen sind sowohl in den Werten der Dielektrizitätskonstante und des Verlustwinkels als auch in der Frequenzabhängigkeit der Messwerte beinhaltet. Eine starke Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Verlustwinkels mit steigenden Werten bei niedrigeren Frequenzen ist ein Hinweis für Leitfähigkeit durch Hopping von Ladungsträgern [Jon83]. Der Impedanzanalysator HP4294A ist für Messungen von hohen dielektrischen Verlusten nicht geeignet. Wenn die Verluste im Bereich zwischen 40Hz und 10kHz einen Wert von 20% übersteigt, ist nicht sicher, dass die gemessenen absoluten Werte tatsächlich das reale Materialverhalten beschreiben. In diesen Fällen werden die Messwerte nur relativ als Vergleichsmaße zwischen den Proben verwendet.

#### *Dehnung unter Großsignal-Ansteuerung (>500V/mm)*

Beispiele von Verläufen sind in Abb. 2.9 gelistet. In kombinatorischen Versuchen werden Proben mit zum Teil unzureichender Qualität oder Fremdphasen synthetisiert. Dehnungsaufzeichnungen sind im Mikrometerbereich präzise aber empfindliche Messungen. Dadurch können stark abweichende Dehnungsaufzeichnungen entstehen, die aber nicht der Realität entsprechen. Folgende Fälle wurden beobachtet und können wie folgt behoben oder wenn unvermeidlich erkannt werden:

- Kontraktion bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes, unabhängig vom Ansteuerungsfeld: Es kann z.B. durch mechanisches Eindringen der Messspitze in duktilen Materialien hervorgerufen werden. Nachweisbar ist das Phänomen bei einer Messung ohne elektrische Ansteuerung. Im Extremfall wurden Werte bis -0,2 % in 30 Sekunden Wartezeit gemessen. Daraus resultiert eine Verfälschung der Werte der remanenten und der gesamten Dehnung. Nachvollziehbar ist dieses Phänomen durch Vergleich der Dehnungswerte in Abhängigkeit der Zyklisierung. Weniger auffällig sind Messungen, die nach einer Wartezeit von mindestens 10 Sekunden starten und mit erhöhten Frequenzen durchgeführt wurden.

- Kontinuierliche Steigung der remanenten Dehnung beim Zyklieren unabhängig vom elektrischen Ansteuerungsfeld: Dieses Phänomen kann entweder durch eine Auspolarisierung der Probe erklärt werden, oder durch andere Wirkzusammenhänge wie z.B. eine thermische Ausdehnung. Oft ist dieses Phänomen mit hohen Verlusten verbunden. Nachvollziehbar ist dieses Phänomen durch Betrachtung der remanenten Dehnung in Abhängigkeit der Zyklusanzahl und der Ansteuerung.
- Starke Asymmetrie der bipolaren Dehnungskurven wie in Abb. 2.9(g) dargestellt: Eine Ursache können vorhandene Defekte im Material sein. Eine andere Ursache kann rein mechanisch sein, z.B. durch eine Verwölbung der Probe während der Ansteuerung, die durch eine Krümmung hervorgerufen wird. Dadurch ist der gemessene Weg fälschlicherweise zu hoch. Dieses Phänomen wird z.B. in Moonie-Aktoren verwendet [Set02]. In der Messanlage wurde das erst konzipierte 3-Punkt Auflagesystem durch ein 1-Punkt Auflagesystem ersetzt, um solche Fehler zu minimieren. Bei starker Asymmetrie sollten die Messergebnisse genau geprüft werden.
- Dehnungskurve ohne Ausbildung einer klaren Schmetterlingskurve: Ursachen dafür können Defekte in der Keramik, ein hartes piezoelektrisches Materialverhalten, unzureichender Polungszustand oder Porosität sein. Dadurch ist es nicht möglich, die Koerzitivfeldstärke genau zu ermitteln.

#### *Polarisationsmessungen*

Beispiele von Polarisationsverläufen sind in Abb. 2.9 gegeben. Polarisationswerte können sehr schnell durch Leitfähigkeitseffekte überlappt werden (Kurven ähnlich wie in Abb. 2.9(e)). Zusätzlich muss vor dem Start der Messung ein Referenzkondensator ausgewählt werden. Bei sehr heterogenem Materialverhalten in einer Materialbibliothek ist es unmöglich, für alle Materialien den richtigen Referenzkondensator auszuwählen. Es besteht das Risiko, den Referenzkondensator wie im Abb.2.9(l) rein messtechnisch zu sättigen. In diesem Fall gibt es in Bezug auf das Materialverhalten keine Schlussfolgerung. Absolute Polarisationsmesswerte im kombinatorischen Prozess sind aufgrund der Vielfalt an potentiellen Fehlerquellen nicht aussagekräftig. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Bewertung der Form der Polarisationskurven eine Klassifizierung der Materialien in leitfähig oder nicht leitfähig sowie in die Kategorien Ferroelektrika, Relaxoren und Antiferroelektrika.

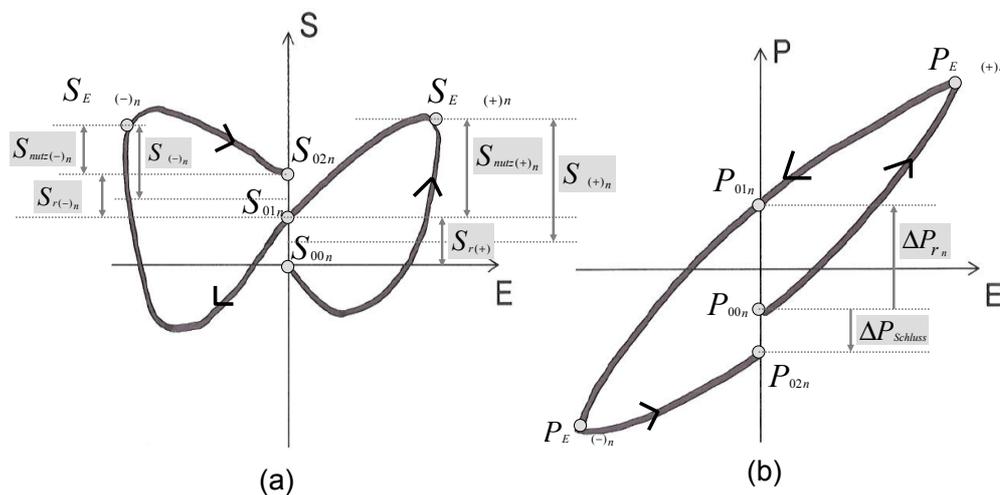
#### *4.3.4.3. Auswertungsmethodik*

Die Auswertungsmethodik soll schnell, einfach und mit einem minimalen Aufwand das Materialverhalten erkennen und klassifizieren. Aus den Rohmessdaten müssen Kernwerte berechnet werden, die für die Kompatibilität mit einem Datenbanksystem in einem listenförmigen Format vorliegen müssen. Diese Kernwerte oder so genannte „Deskriptoren“ sollen es ermöglichen, Proben miteinander zu vergleichen, durch Verknüpfungen von unterschiedlichen Parametern Messfehler auszuschließen und die Anzahl an verarbeiteten Datenpunkten drastisch zu reduzieren.

Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel wurden mit einem Impedanzanalyser gemessen und die Werte bei 40Hz, 100Hz, 1kHz, 10kHz und 1MHz gespeichert. Diese Messungen sind zerstörungsfrei. Wenn die Verlustwerte über dem Frequenzbereich unter 20% liegen, werden die Werte der untersuchten Materialien bei 1kHz verglichen. Wenn die gemessenen Verluste über 20% liegen, werden die Proben pauschal als „leitfähig“ beschrieben. In ausführlichen Auswertungen wird dann die Frequenzabhängigkeit der Messwerte evaluiert.

Bei quasistatischen Polarisations- und Dehnungsmessungen kann das Verhalten des Materials erst bei niedrigen E-Feldern unter 200V/mm geprüft werden. Dann werden die Proben bei unterschiedlichen E-Feldern zwischen 1kV/mm und 5kV/mm angesteuert. Ein Dreieck-Signal mit mindestens drei Perioden wurde ausgewählt. Ob die Messung beim entsprechenden E-Feld erfolgreich war oder ob ein Durchschlag stattfand, ist die erste ableitbare Aussage. Danach stellt sich die Frage, ob eine Dehnung messbar war oder nicht. Wenn ja, sollten die Dehnungswerte für jedes E-Feld und jeden Messzyklus sowohl bei positiver als auch bei negativer E-Feldansteuerung ausgewertet werden. Die Polarisationskurven sollten zunächst aufgrund ihrer Form evaluiert werden. Es war infolgedessen notwendig, eine automatisierte Auswertungsmethodik zu implementieren, die universell für eine Vielzahl von Messergebnissen und Messbedingungen einsetzbar ist.

Für jeden einzelnen Zyklus müssen aus den Messkurven Parameter oder so genannten „Deskriptoren“ definiert werden, die die Messkurven beschreiben. Abbildung 4.17 und Tabelle 4.8 listen diese Parameter auf.



**Abb. 4.17:** Parameter, die im Rahmen der Auswertungsmethodik für jede Periode der Dehnungsmessungen (a) und Polarisationsmessungen (b) aufgezeichnet oder berechnet werden. Beispiele wurden an nicht-idealen Kurven gegeben. Durch Vergleich der Werte werden Rückschlüsse über die Kurvenform gewonnen. (Indizes: n steht für die Zykluszahl, (+): Werte ermittelt aus dem positiv angesteuerten halben Messzyklus, (-): Werte ermittelt aus dem negativ angesteuerten halben Messzyklus, r steht für „Remanenz“,  $S_{0x}$  und  $P_{0x}$ : „0“ steht für Messwerte auf der Y-Achse ( $E=0\text{kV/mm}$ ), zweiter Index x mit  $x=[0;1;2]$  nummeriert den ersten, zweiten und letzten Schnittpunkt der Messkurve mit der Y-Achse pro Messzyklus n).

Für jeden Zyklus  $n$  werden die in Abb. 4.17 markierten Punkten für die Dehnung  $\mathbf{S}$  und die Polarisation  $\mathbf{P}$  aufgezeichnet. Der erste Punkt des  $(n+1)$  Zyklus weist den gleichen Wert auf wie der letzte Punkt des folgenden  $(n+1)$  Zyklus. Diese Werte werden mithilfe eines Auswertungsprogramms, welches mit Labview programmiert wurde [Gün05], aus den Rohdaten extrahiert bzw. berechnet und tabellarisch gespeichert. Jeder definierte Wert ist in einer Spalte mit Eingabe der Probennummer, des elektrischen Feldes und der Zyklusnummer  $n$  gespeichert. Die Probennummer beinhaltet die Verfahrensnummer, die Materialbibliotheksnummer und die XY-Position der Probe. Wenn ein Kurzschluss bei der Messung auftritt, wird dies durch den Strommonitor des Verstärkers identifiziert und der Fehler wird in der Rohdatei vermerkt. Diese Fehlermeldung wird im weiteren Verlauf durch das Auswertungsprogramm in der Auswertungsdatei unter dem fehlschlagenden Messzyklus gespeichert. Dadurch sind die Messergebnisse aller Proben, inklusiv die aus den nichtmessbaren Proben, aufgelistet.

Um die Bewertung der Ergebnisse zu beschleunigen, werden erst nur die Dehnungswerte aus der Messung mit 2kV/mm bipolarer Ansteuerung betrachtet. Die Werte des ersten Zyklus werden ausgeschlossen, um Polungseffekte nicht mitzuevaluieren. Geprüft wird, ob  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  und  $d_{33}^* \sim^*$  (siehe Tab. 4.8) sowohl für die positive (+) als auch für die negative (-) Ansteuerung und ab dem zweiten Zyklus aufwärts ähnliche Werte aufweisen. Wenn dies der Fall ist, bedeutet das, dass die Dehnungskurven symmetrisch sind, stabil über die Zykluszahl ablaufen, und dass keine remanente Dehnung mehr zu messen ist. Ist dies nicht der Fall, dann muss die Verteilung der Dehnungswerte geprüft werden, um abzuschätzen, ob die Abweichungen eher maßgeblich durch das Material oder wegen Messartefakten verursacht wurden. Weiterhin kann das Verhalten des Materials durch Vergleich der  $d_{33}^*$ -Werte von 1kV/mm bis 4kV/mm evaluiert werden. Die  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$ -Werte werden hauptsächlich für den Vergleich der Materialien verwendet.

Die Auswertung der Form der Polarisationskurven erfolgt hauptsächlich durch Berechnungen aus den Werten von  $P_{00n}$ ,  $P_{01n}$ ,  $P_{02n}$ ,  $P_{E_{\max(+)}n}$  und  $P_{E_{\max(-)}n}$  (Abb. 4.17-(b)), wobei  $n$  der Index der Zykluszahl ist. Wenn zum Beispiel  $\Delta P_{rn}$  ( $\Delta P_{rn} = P_{01n} - P_{00n}$ ) bei bipolarer Ansteuerung nahe null liegt, bedeutet dies, dass  $P_{00n}$  und  $P_{01n}$  ähnliche Werte annehmen und dass die Kurven ähnlich wie die von Relaxoren, Antiferroelektrika oder reinen Kondensatoren sind (Abb. 2.9 (c-2), (d-2), (e)). Ferroelektrische Hysteresen bei bipolarer Ansteuerung weisen durch ihre Form  $\Delta P_{rn} > 0$  auf. Abbildung 4.18 ((a-1) bis (a-4)) veranschaulicht diese Unterschiede. Abbildung 4.18 ((b-1) bis (b-3)) zeigt Polarisationsmesskurven von Ferroelektrika bei einer unipolaren Ansteuerung.  $\Delta P_{rn}$  ist ungefähr 0 wenn  $P_{00n}$  und  $P_{01n}$  gleich sind, also wenn die unipolaren Polarisationskurven geschlossen sind. In den anderen Fällen ist  $\Delta P_{rn} \neq 0$ . Ein Auftreten nach dem ersten Zyklus ist ein Hinweis für Nachpolung, Leitfähigkeitseffekte oder Messartefakte (Abb. 4.18 (b-2), (b-3)). Wenn Leitfähigkeitseffekte auftreten, fließen Ladungen durch das Messsystem und überlappen die Messwerte aus der tatsächlichen Polarisationskurve. Die Polarisationskurven erscheinen dann abgerundet [Tan99]. Dieses Verhalten ist meist beim Vergleich der Werte von  $\Delta P_{rn}$  mit  $(P_{E_{\max(+)}n} - P_{00n})$  erkennbar. In diesem Fall ist  $\Delta P_{rn} \geq (P_{E_{\max(+)}n} - P_{00n})$  (Abb. 4.18 (a-2), (b-3)).

Durch einfache geometrische Betrachtungen aus einer begrenzten Anzahl an gespeicherten Messpunkten ist es damit möglich, ohne die Messkurven zu sehen, Rückschlüsse über die Form der Kurven bei bipolarer oder unipolarer Ansteuerung zu ziehen und Materialverhalten zu vergleichen.

**Tabelle 4.8:** Aufgezeichnete oder berechnete Parameter oder sog. Deskriptoren für die Evaluierung von jedem Messzyklus bei einem eingegebenen E-Feld.

Definition	Bezeichnung / Bemerkungen
<b>Dehnung</b>	
$S_{00n}, S_{E (+)n}, S_{01n}, S_{E (-)n}, S_{02n}$ $S_{02n} = S_{00(n+1)}$	Aufzeichnung von Eckpunkten der Dehnungskurven für alle Zyklen n. Bei unipolarer Ansteuerung: $S_{01n} = S_{E (-)n} = S_{02n}$
$S_{nutz(+)_n} = S_{E (+)n} - S_{01n}$ $S_{nutz(-)_n} = S_{-E (-)n} - S_{02n}$	„nutzbare Dehnung“: ohne Betrachtung einer remanenten Dehnung
$S_{r(+)_n} = S_{01n} - S_{00n}$ $S_{r(-)_n} = S_{02n} - S_{01n}$	„Remanente Dehnung“ Im Idealfall, nach der neuen Kurve: $n \geq 1, S_{r(-)_n} = S_{r(+)_n+1} = S_{r(+)_n+2} = \dots = 0$
$S_{(+)_n} = S_{E (+)n} - \frac{S_{01n} + S_{00n}}{2}$ $S_{(-)_n} = S_{-E (-)n} - \frac{S_{02n} + S_{01n}}{2}$	„Mittlere Dehnung“: Wenn es keine „remanente Dehnung“ nach der neuen Kurve gibt, dann: $S_{(+/-)_n} = S_{nutz(+/-)_n}$
$d_{33}^* (+)_{nutz n} = \frac{S_{nutz(+)_n}}{E_{(+)_n}}$ $d_{33}^* (-)_{nutz n} = \frac{S_{nutz(-)_n}}{E_{(-)_n}}$	Berechnung eines $d_{33}^*$ -Wertes aus der „nutzbaren Dehnung“: Ermöglicht es Hubwerte in Abhängigkeit der E-Felder zu vergleichen
$d_{33}^* (+) = \frac{S_{(+)_n}}{E_{(+)_n}}$ $d_{33}^* (-) = \frac{S_{(-)_n}}{E_{(-)_n}}$	Berechnung eines $d_{33}^*$ -Wertes aus der „mittleren Dehnung“: Ermöglicht es Hubwerte in Abhängigkeit der E-Felder zu vergleichen
<b>Polarisation</b>	
$P_{00n}, P_{E (+)n}, P_{01n}, P_{E (-)n}, P_{02n}$ $P_{02n} = P_{00(n+1)}$	Aufzeichnung von Eckpunkten der Polarisationskurven für alle Zyklen n. Bei unipolarer Ansteuerung: $P_{01n} = P_{E (-)n} = P_{02n}$
$\Delta P_{r_n} = P_{01n} - P_{00n}$	Bei unipolarer Ansteuerung: „remanente Polarisation“ Im Idealfall nach der neuen Kurve: $n > 1 \quad \Delta P_{r_n} = \Delta P_{r_{n+1}} = \Delta P_{r_{n+2}} = \dots = 0$
$\Delta P_{Schluss} = P_{02n} - P_{00n}$	Für unipolare und bipolare Ansteuerung: $\Delta P_{Schluss} = 0$ wenn die Kurve geschlossen ist $\Delta P_{Schluss} \neq 0$ wenn die Kurve offen ist
$\Delta_n = P_{E (+)n} - P_{00n}$	Geometrischer Koeffizient: $\Delta P_{r_n} \geq \Delta_n$ , starke Leitfähigkeitseffekte

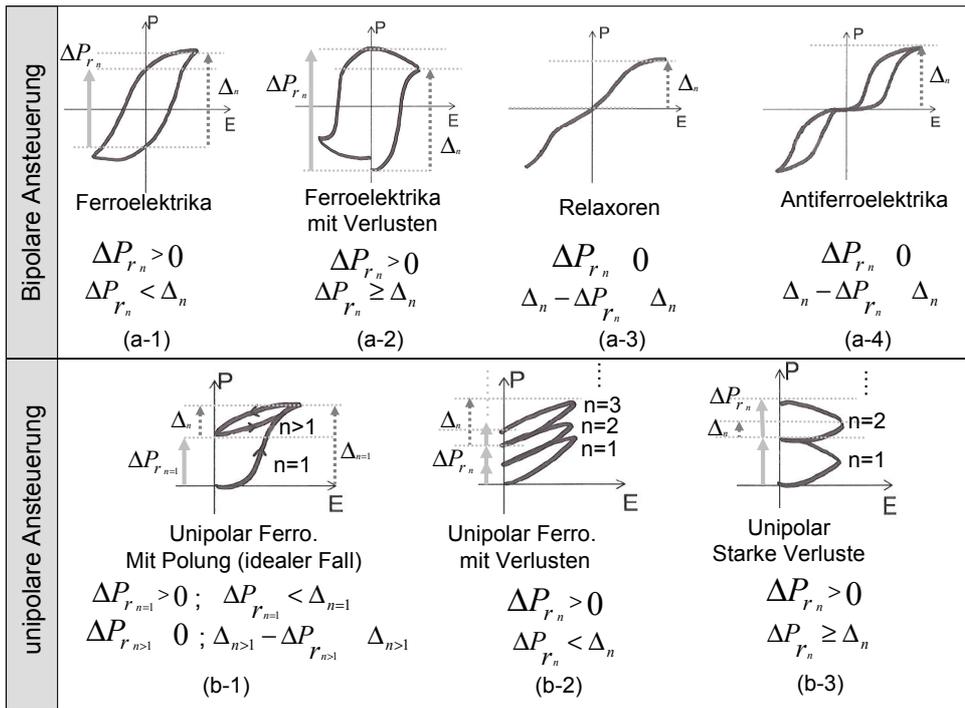


Abb. 4.18: Bewertung der Geometrie von Polarisationskurven anhand der definierten Parameter  $\Delta P_{r_n}$  und  $\text{coef}_n(+)$  am Beispiel von Musterkurven.

4.3.4.4. Hierarchie und Entscheidungswege

Abbildung 4.19 fasst die unterschiedlichen Screeningsniveaus zusammen, sowohl für die Synthese als auch für die Charakterisierung.

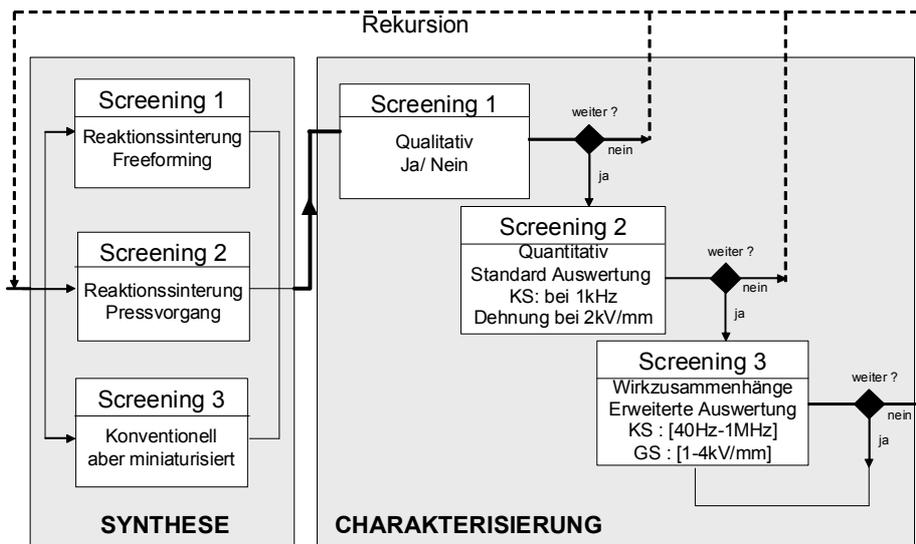


Abb. 4.19: Darstellung der Screeningsniveaus und deren Hierarchie für die Synthese und Charakterisierung.

Bei der Synthese unterscheiden sich die Screeningniveaus durch die Qualität der Materialproben. Im ersten Screening werden die Proben durch Freeforming und Reaktionsinterung hergestellt.

Im sekundären Screening wird die Formgebung durch Pressvorgänge verbessert. Im tertiären Screening erfolgt die Synthese konventionell mit Kalzinationsschritten und in kleinen Mengen. Das Screeningsniveau bei der Synthese wird vorab bei der Versuchsplanung entschieden. Für erste Mappingsversuche reichen Proben aus Freeforming aus. Für Feinabstufungen und Optimierungsversuche werden Proben besserer Qualität benötigt.

Die Screeningniveaus bei der Charakterisierung sind inkremental und unterscheiden sich durch Mengen, Komplexität und Vollständigkeit der Datensätze. Alle Proben, unabhängig vom Synthese-Screeningsniveau, durchlaufen ein erstes qualitatives Charakterisierung-Screening. Es wird geprüft, ob die Proben homogen aussehen, prüfbar sind, und ob eine Piezoaktivität vorhanden ist. Wenn die Bewertung positiv ist, durchlaufen die Proben das zweite Screening. Standardmäßig werden die Kleinsignaleigenschaften bei 1 kHz und bei bipolarer Großsignalansteuerung die Dehnungswerte bei 2kV/mm betrachtet. Zeigen Proben aus den untersuchten Phasenbereichen interessante Eigenschaften, wird das Verhalten der Zusammensetzungen in einem tertiären Screening unter erweiterten Messbedingungen untersucht. Zum Beispiel werden die Dehnungseigenschaften von 1 kV/mm bis 5 kV/mm über fünf Zyklen ausgewertet, um die Änderung des Polungszustandes oder der Werte der Koerzitivfeldstärke der Keramik zu evaluieren. Symmetrien der Kurven, Abweichung zwischen Zyklen innerhalb einer Probe und zwischen Proben werden betrachtet.

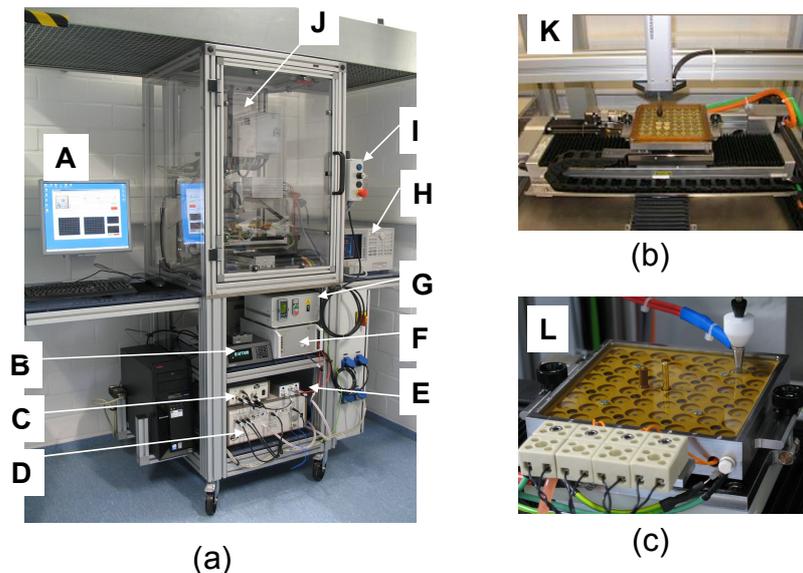
Die Bewertung einer Materialzusammensetzung kann nur unter Betrachtung von unterschiedlichen Sinterbedingungen, Messbedingungen und im Vergleich zum Verhalten der Nachbarzusammensetzungen im Materialsystem erfolgen. Befinden sich im untersuchten System Bereiche mit ausgeprägten Eigenschaften, ist es auch wahrscheinlich, dass die Bereiche, die niedrige Aktivitäten zeigen, tatsächlich eher uninteressant sind. Im Fall von negativen Ergebnissen ist es entscheidend zu unterscheiden, ob die Zusammensetzung tatsächlich kein Potential zeigt, oder ob die negativen Ergebnisse durch extern bedingte Fehlschläge bei der Charakterisierung, durch nicht korrekt durchgeführte Synthesen oder die Auswahl ungeeigneter Syntheseparameter hervorgerufen wurden. Fehlinterpretationen bei der Charakterisierung werden durch Messung an mindestens zwei Proben der gleichen Zusammensetzung und für mindestens drei unterschiedliche Synthesebedingungen (z.B. Sintertemperaturen) durchgeführt. Die Messergebnisse werden unter Betrachtung der erreichten Sinterdichte der Proben evaluiert. Eine mögliche fehlhaftende Synthese wird qualitativ durch die Bewertung der Homogenität der Proben evaluiert. Beim Verdacht von Fremdphasen wird für ausgewählte Proben Röntgenbeugung durchgeführt. Wenn keine Fremdphase vorliegt, zeigt die nicht aktive Zusammensetzung wahrscheinlich kein Potential. Wenn Fremdphasen vorliegen, sollte geprüft werden, ob durch Änderungen der Synthesebedingungen phasenreines Material herstellbar ist. Wenn dies nicht möglich ist, ist die Zusammensetzung wegen schwieriger Synthetisierbarkeit wahrscheinlich auch ungeeignet.

#### 4.3.4.5. Fazit

Das entwickelte CHTE-Charakterisierungsverfahren basiert schwerpunktmäßig auf einer anwendungsnahen elektrischen und elektromechanischen Charakterisierung von freistehenden kombinatorischen Proben. Die Prozessierung der Daten wird durch eine automatisierte Auswertungsmethodik beschleunigt. Abhängig von den Screening-Niveaus in der Charakterisierung wird in unterschiedlichen Informationstiefen das Dehnungspotential der Zusammensetzungen bewertet. Das CHTE-Charakterisierungsverfahren ist für Proben unterschiedlicher Qualität geeignet.

#### 4.3.5. Automatisierung

Die elektromechanische Hochdurchsatz-Charakterisierung der gesinterten Materialbibliotheken erfolgt automatisiert im Messroboter, wie in Abb. 4.20 dargestellt. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Automatisierung des Einzelmessplatzes für Großsignalverhalten. Bis zu 64 Proben aus 4 Materialbibliotheken können automatisch vermessen werden [Gün05].



**Abb. 4.20:** Bosch-intern entwickelter Messroboter zur automatisierten Ermittlung der Kleinsignal-Werte, der Permittivität, des Verlustfaktors und der Großsignal-Dehnungs- und Polarisationskurven. A: Steuerungs- Computer und -Programm, B: Auswerteeinheit Dehnungsmesser, C: 0,5kV-Verstärker, D: 10kV-Verstärker, E: Hochspannungsschalter, F: Ladungsverstärker, G: Temperaturkontroller, H: Impedanz-Messgerät (Agilent 4294A), I: Verriegelungs- und Notausschalter, J: Schrittmotoren, K: Substratträger auf XY-Tisch mit angefahrenem Messtaster, L: beheizbarer Substratträger mit 64 Einpunkt-Auflage-Positionen und 8 Referenzmesspunkten, Messtaster.

Über einem XY-Tisch (Abb. 4.20 (K) und (L)) werden die einzelnen Proben unter dem Messtaster (Wegaufnehmer Heidenhain CT2501) positioniert. Vorab wurden die kombinatorischen Materialproben mit einer an Luft trocknender Silberpaste als Elektrodenmaterial bedruckt (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Kontaktierung der Materialproben im Messroboter erfolgt durch zwei Messspitzen: der Minuspol in der Kavität des Probenträgers und der Pluspol durch die Metallspitze des Messtasters. Der Probenträger ist mit Silikonöl gefüllt. Polarisations- und Dehnungskurven der Proben können zwischen 0V und 10kV parallel zur E-Feld-Richtung erfasst werden. Bei Raumtemperatur können die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  zwischen 40Hz und 1 MHz gemessen werden. Standardmäßig werden die Werte bei 40Hz, 100Hz, 1kHz, 10kHz, 1MHz gespeichert. Die komplette Kontrolle der Probenansteuerung und Datenerfassung wird von einem PC mit einer LabVIEW-Anwendung übernommen (A). Über den Hochspannungsschalter (E) werden die Hochspannungsverstärker (C) und (D) angesteuert. Spannung, Strom und die aktuellen Betriebszustände werden kontinuierlich erfasst.

Standardmäßig wurden die Proben mit Dreieck-Bipolarspannung zwischen 0,2Hz und 0,05Hz angesteuert. Eine automatische Vermessung von 64 Proben mit jeweils 5 Perioden für 4 E-Felder benötigt 2 bis 7 Stunden. Dabei werden 256 Messdateien generiert, die Informationen über 1280 Zyklen beinhalten.

Die Auswertung der Messergebnisse wird durch ein hausintern programmiertes Modul unterstützt [Gün04], das auf einer selbst entwickelten Methodik basiert, wie in Abschnitt 4.3.4.3. näher beschrieben. Das Programm berechnet Parameter, die Auskunft über Form der Kurven, Dehnungs- und Polarisationswerte in Abhängigkeit der Periode und des E-Feldes beschreiben. Durch die Eingabe eines Zeitstempels ist die Messung eindeutig definiert. Diese Daten werden in einer Visualisierungssoftware (Spotfire®) bewertet. Ausgewählte Messparameter werden aus den Auswertungsdateien in eine Access®-Datenbank eingelesen und gespeichert.

Die Messgenauigkeit des Messroboters übertrifft die Anforderungen an die Qualität der kombinatorischen Proben. Die Genauigkeit der Dehnungserfassung beträgt  $\pm 30\text{nm}$  im Temperaturbereich  $[19^\circ\text{C}-21^\circ\text{C}]$ .  $d_{33}^*$ -Messwerte über  $60\text{pm/V}$  bei  $1\text{kV/mm}$  und über  $30\text{pm/V}$  bei  $2\text{kV/mm}$  für  $1\text{mm}$  dicke Scheiben sind aussagekräftig. Bei den kombinatorischen Proben tritt wegen fehlender Planparallelität ein Fehler von bis zu 10% bei der automatisierten Messung der Probendicke auf. 10% bis 30% Fehler treten bei der Berechnung der Kapazität aufgrund fehlender Planparallelität und schwankender Fläche der Elektroden auf.

## 4.4. Infrastruktur und Datenmanagement

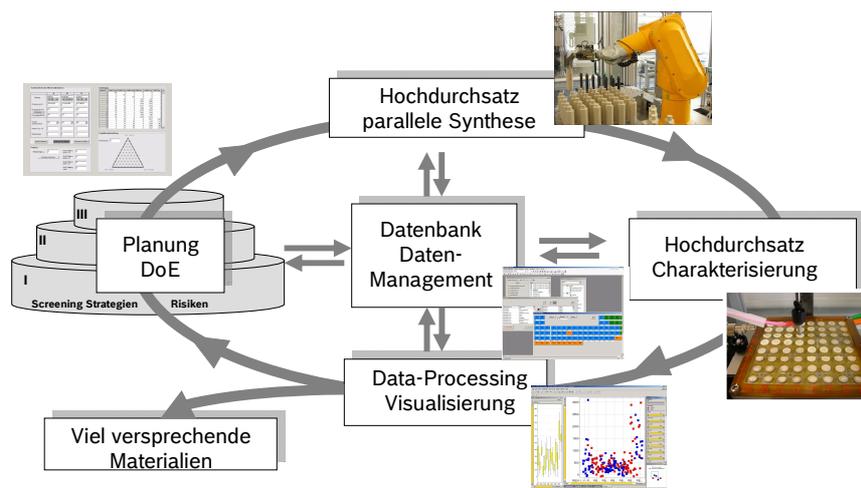
Durch die kombinatorischen und Hochdurchsatz-Versuche fallen zum Beispiel für eine Materialbibliothek aus 16 Zusammensetzungen 48 Prozessprotokolle und 80 Messprotokolle an, die unterschiedliche Informationsniveaus und Parameter enthalten. Die Verwaltung (Datamining) und Analyse dieser Datenmenge stellt eine große Herausforderung dar.

Um diese Informationsflut effizient zu bewältigen, ist die Hierarchisierung der Daten, die Entwicklung neuer Auswertungsstrategien und die Implementierung von Datenverarbeitungsprogrammen entscheidend. Damit lassen sich wichtige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen finden und Datenanalysen stark beschleunigen.

In diesem Abschnitt werden die gesamte Infrastruktur der entwickelten Hochdurchsatz-Methodik und das Datenmanagement vorgestellt.

### 4.4.1. Gesamte Infrastruktur

Die gesamte Infrastruktur ist in Abbildung 4.21 dargestellt.



**Abb. 4.21:** gesamte Infrastruktur der entwickelten kombinatorischen und Hochdurchsatz-Materialentwicklung

Die Versuchsplanung enthält 3 Niveaus: I-Mapping und Entdeckung, II-Screening und „Hits“-Verfeinerung, III-Optimierung. Die Vollständigkeit der Versuchsplanung und deren Absicherungsgrad steigen mit erhöhtem Screeningniveau. Die Synthesedurchführung der Versuchsplanung erfolgt in einem Hochdurchsatz-Verfahren, das zusätzlich parallelisiert abläuft, wie in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die synthetisierten Materialbibliotheken werden parallelisiert, beschleunigt und automatisiert charakterisiert (Abschnitt 4.3). Extrahierte Messwerte und Prozessierungsparameter werden miteinander verglichen, um vielversprechende Materialien zu identifizieren. Die Speicherung und Verknüpfung der Input- und Output-Daten des jeweiligen Prozessschrittes erfolgt zentral durch ein

Datenmanagementsystem, dessen Herzstück aus einer „Microsoft Access®“ Datenbank und einem Labview®-Verknüpfungsprogramm besteht.

#### 4.4.2 Datenmanagement und Datamining

Zwei Hauptziele werden für Datenmanagement und Datamining verfolgt:

- 1) Aus den großen Mengen an Proben und Daten müssen Informationen erfasst und das Wesentliche erkannt werden. Dadurch wird die Effizienz in der Prozessierung und in der Datenverarbeitung gesteigert.
- 2) Aus den Versuchen soll Wissen erzeugt werden. Erwartet wird ein hoher Wissens-Output anstelle von reinem Probendurchsatz. Dafür ist es notwendig, sowohl die richtigen als auch die falschen Ergebnisse zu identifizieren, zu sortieren und die Zusammenhänge zu erkennen.

##### *Datenart und Datenfluss*

Abbildung 4.22 stellt schematisch dar, welche Arten von Daten in welchen Prozessschritten generiert werden.

Die Daten sind in vier Prozessblöcken organisiert: Planung und Laborverwaltung, Synthesedurchführung, Verfolgung der thermischen Prozesse und Charakterisierung.

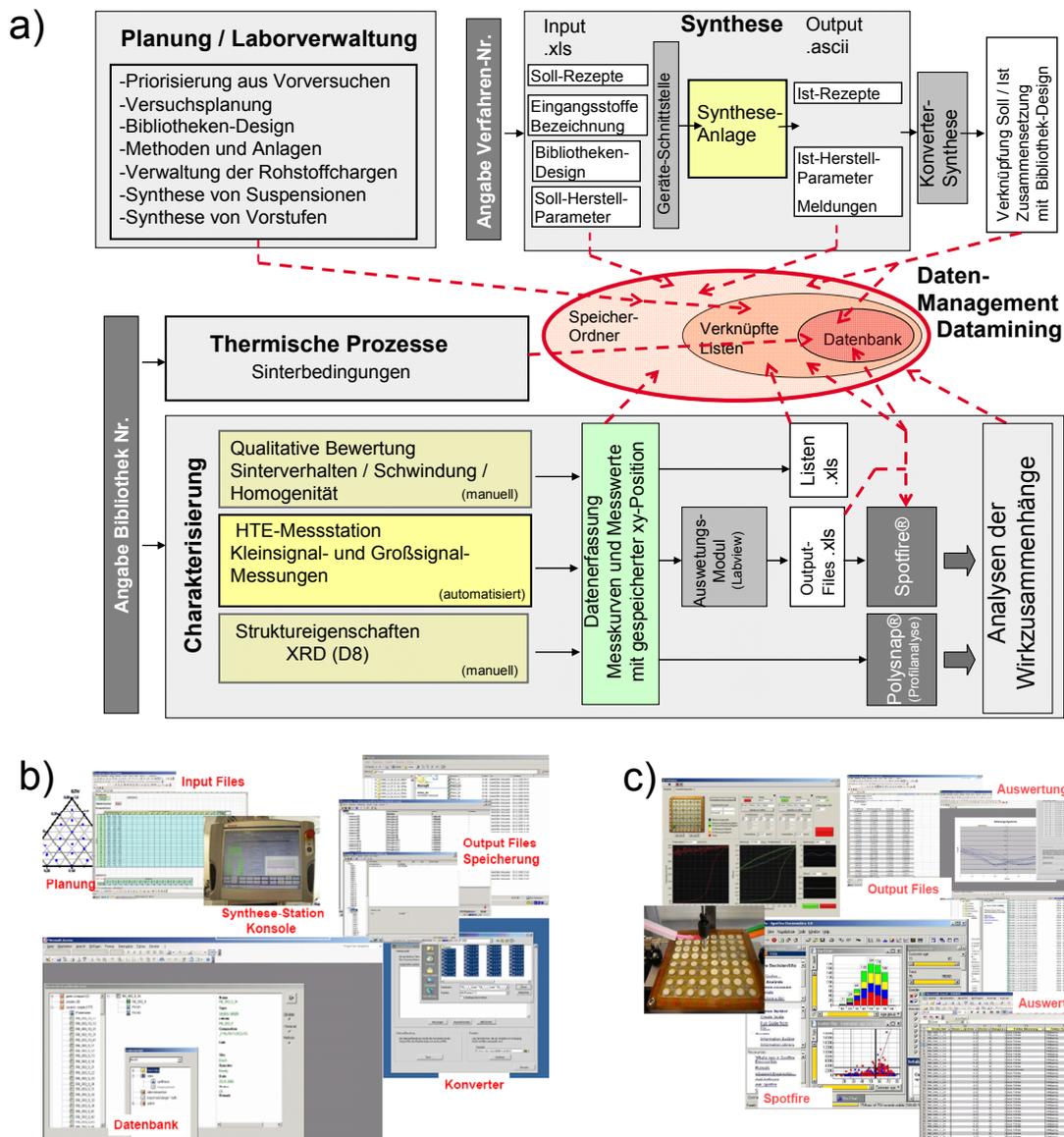
Für die vier Prozessblöcke lassen sich die Daten in vier Kategorien untergliedern:

- Steuerungsdaten als Input für eine Aktion
- Kontrolldaten und Aufzeichnungsdaten als Output einer durchgeführten Aktion
- Listen aus Konvertern oder Auswertungsmodulen, die Input- und Outputdaten oder standardisierte, berechnete Werte aus mehreren durchgeführten Aktionen beinhalten. Ein Beispiel dafür sind Auswertungsfiles aus den Dehnungs- und Polarisationsmessungen, die berechnete Werte und Messpunkte, wie in Abschnitt 4.3.4.3 definiert, auflisten.
- Analysedaten aus Auswertungsverfahren an ausgewählten Datensätzen.

Die Speicherung der Daten erfolgt auf drei Ebenen. In der Datenbank wird über die Projektlaufzeit nur eine eingeschränkte Anzahl an Daten gespeichert. Die Datenbank dient der Verfolgung der Aktivitäten. Ausführliche Informationen über Versuchsdurchführung und Ergebnisse sind in Listen gespeichert, die mit Visualbasic® oder Labview® Programmen verknüpft sein können. Zum Beispiel werden für die Datenanalyse die Liste mit der Beschreibung des Bibliothekdesigns, die Liste mit den thermischen Prozessen und die Charakterisierungslisten verknüpft. Diese Verknüpfung erfolgt durch die eindeutige Nummerierung der Verfahrensnummer, der Bibliothek-Nummer und der XY-Position der Proben in der Bibliothek. Die Messergebnisse sind zusätzlich mit einem Zeitstempel versehen, damit es bei Wiederholungen von Messungen, unterschieden werden kann. Rohdaten werden in dem jeweiligen Prozessblock in Ordnerstrukturen mit Verfahrensnummer, Bibliotheknummer oder Probennummer gespeichert und können bei Rückfragen einzeln abgerufen werden.

Beispiele von Daten mit Abbildung der Konverter oder der Visualisierungsinterfaces sind in 4.22(b) für die Synthese und 4.22(c) für die Großsignal-Charakterisierung gegeben.

Die drei ersten aufgezählten Kategorien von Daten beschreiben Vorgänge oder Messergebnisse ohne Wertung. Je mehr Informationen gespeichert sind, desto genauer ist die Prozesskette abgebildet, aber desto aufwendiger ist es, alle Parameter zu betrachten. In Analysedaten werden Datensätze gewichtet und in Cluster unterteilt. Dieses Verfahren erfordert eine Wertung der Ergebnisse durch den Operator. Aus diesen Daten werden Hypothesen und Wissen generiert.



**Abb. 4.22:** Darstellung von Datenfluss und Datenart für die entwickelte CHTE-Methodik (a). Beispiele für Daten mit Schnittstellen für die Synthese (b) und für die Großsignal-Charakterisierung (c).

### *Datenbank*

Die verwendete Access® Datenbank, die von der Universität Saarbrücken, Lehrstuhl für Technische Chemie, programmiert wurde, basiert auf einem relationalen Datenbankmodell. Die Information ist in hierarchisiert verknüpften Tabellen beinhaltet. Der Vorteil einer relationalen Datenbank ist die Möglichkeit, nachträglich Parameter zu ergänzen oder neue Laborworkflows zu implementieren. Sie ist in zwei Bereiche unterteilt. Im ersten Teil (Synthese) sind Daten zum Prozess und zur Synthese gesammelt. Der zweite Teil befasst sich mit der Proben-Charakterisierung und beinhaltet sowohl das Messschema bestehend aus Messgerät, Messmethode, Messbedingungen und Messgrößen, sowie der File-Nummer der Rohdaten.

Die Datenbank erfüllt drei Funktionen, wie in Abb. 4.22 schematisch dargestellt:

- Sie dient der zentralen Speicherung von ausgewählten Parametern über die Projektlaufzeit. Die Verwaltung der Ergebnisse wird dadurch standardisiert und die gespeicherte Information wird durch Filter und Abfragefunktionalität schnell auf unterschiedlichen Ebenen abrufbar gemacht.
- Daten aus unterschiedlichen Quellen wie aus der Planung, aus der Synthese und aus der Charakterisierung können in die Datenbank eingelesen und verknüpft werden. Diese Verknüpfung erfolgt durch die eindeutige Zuordnung der Probennummer mit der Verfahrensnummer.
- Ausgewählte gespeicherte Parameter können als Tabelle im ASCII- oder Excel® Format aus der Datenbank extrahiert werden und in der Auswertungssoftware eingelesen werden.

### *Datenanalyse*

Für die Auswertung von kombinatorischen Daten ist es notwendig, die Informationen zu erfassen und in „Figures of Merits“ zu übersetzen. Drei Wege wurden komplementär für die Datenanalyse verfolgt:

- Visualisierung:
  - Einzelne Datensätze können „als Bild“ vom Operator visualisiert werden. Beispiele dazu sind Dehnungskurven oder Röntgenphasendiagramme. Eine Wertung erfolgt durch Betrachtung der Form im Vergleich zu den Ergebnissen von Modellmaterialien [Ott97]. Diese Art der Visualisierung kann durch einen Operator nur an einer begrenzten Anzahl an Daten durchgeführt werden. Der Vorteil ist aber, dass Abweichungsverhalten aus der Operator-Erfahrung schnell identifiziert werden kann.
  - Korrelationen zwischen zwei oder drei Parametern können durch 2D oder 3D-Diagramme überprüft werden. Vorteilhaft ist Software in der das Filtern und die Markierung der Daten schnell und unkompliziert stattfindet, wie z.B. mit Spotfire®. Weiterhin können Probenverhalten durch Netzdiagramme oder Profildiagramme abgebildet werden. Aus der Visualisierung der Daten kann der Operator erste Erkenntnisse über Verläufe ableiten.

- Statistische Verfahren:

Messergebnisse aus Materialbibliotheken werden statistisch bewertet, in denen die Verteilung der Messwerte durch Boxplot abgebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.37 innerhalb dieses Kapitels dargestellt. Mittelwert, maximale und minimale Werte, 25%-Quantil und 75%-Quantil werden berechnet. Bewertet werden kann dadurch die Breite der Materialeigenschaften in Abhängigkeit des geprüften Phasenbereiches. Im tertiären Screening sind meist die Abweichungen innerhalb einer Bibliothek kleiner als im primären Screening, dadurch dass der Phasenbereich durch Optimierungsversuche bereits eingeschränkt ist.

- Ähnlichkeitsprofilanalyse:

Dieses Verfahren wurde für Röntgendiffraktogramme mit der Software Polysnap<sup>®</sup> wie in Abschnitt 4.3.3 erläutert verwendet. Dieses Verfahren basiert auf rein mathematischen Modellen. Die Clusteranalysen erfolgen hier durch PCA-Analyse (Principle Component Analysis [Bar04b-c]).

Im nächsten Abschnitt wird die Aussagekraft der CHTE-Methodik an den binären PZT- und KNN- Referenzsystemen verifiziert.

## 4.5. Nachweis mit PZT- und KNN- Referenzsystemen

Aus diesen Versuchen wurde die Schärfe der entwickelten CHTE-Methodik für unterschiedliche Screeningsniveaus getestet und mögliche Abweichungen zu konventionellen Verläufen evaluiert. Die beiden Referenzsysteme haben bei 53% Zr:Ti-Verhältnis bzw. ~50% K:Na-Verhältnis eine morphotrope Phasengrenze (MPB) mit ausgeprägten piezoelektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften [Jaf71], Abb.2.7(b), Abb. 2.10(a).

### 4.5.1. Nachweis mit PZT-Referenzsystem

#### 4.5.1.1. Vorgehensweise

Mit diesen Versuchen wurde evaluiert:

- ob die Reaktionssinterung eine Abweichung zum konventionellen Verlauf verursacht,
- wie breit die Versuchsplanung ausgewählt werden muss, damit der interessante Phasenbereich weiterhin durch die CHTE-Methodik identifiziert werden kann,
- welche Konsequenzen die Qualität der Synthese auf die Aussagekraft der Messergebnisse hat,
- welche Informationstiefe in Abhängigkeit der Screening-Niveaus (Abb. 4.19) erreichbar ist.

Dafür wurden folgende Materialien und Versuche ausgewählt:

- 10 Zusammensetzungen mit einem Zr-Gehalt zwischen 48% und 58% sowie mit 0,5% Intervall zwischen 52,5% und 55% wurden konventionell prozessiert (Referenz). Die Kalzination erfolgte bei 850°C für 2 Stunden mit einer Aufheiz- und Abkühlrampe von 5K/min. Die Sinterung erfolgte bei 1100°C für 6 Stunden mit einer Aufheiz- und Abkühlrampe von 2K/min.
- Für die 10 oben genannten Zusammensetzungen wurde ein Teil der homogenisierten Rohstoffmischung aufbewahrt und bei 1100°C 6 Stunden lang mit 2K/min Aufheiz- und Abkühlrampe reaktionsgesintert (Ref. RS). Aus diesen Versuchen konnte der Einfluss der Reaktionssinterung im Vergleich zu einem konventionellen Prozess für Zusammensetzungen sehr nah an der MPB evaluiert werden.
- Proben aus dem primären Synthese-Screening mit einem Zr-Gehalt von 30%, 48%, 53%, 55%, 70% und 90% mit Paraffin-System und Freeforming wurden hergestellt und bei 750°C und 1100°C reaktionsgesintert. Dazu dienen die Thermodispersionen W1 bis W3 (Tabelle 4.3).
- Beim sekundären Synthese-Screening wurden Materialbibliotheken aus 21 Zusammensetzungen von reinem Bleizirkonat bis reinem Bleititanat mit 5%-Zr-Abstand hergestellt. Als Basis dienten die PEG-Suspensionen P4 und P5 (Tab. 4.3). Als Mischaggregat wurde standardmäßig ein Rührer und teilweise ein Speedmixer® (SM) eingesetzt. Die Reaktionssinterung erfolgte bei 750°C, 1000°C,

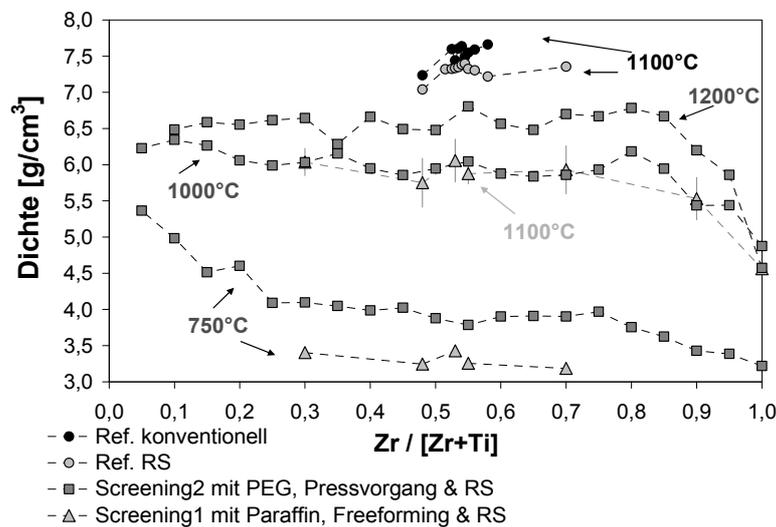
1100°C, 1200°C mit jeweils 6 Stunden Haltezeit. Dadurch war es möglich den Einfluss der Sintertemperatur und dementsprechend der Porosität und des Gefüges zu evaluieren. Weiterhin konnte bei 1100°C der Einfluss der Synthese-Bedingungen bewertet werden.

Alle Zusammensetzungen wurden mit einem PbO Überschuss von 2mol% eingewogen.

Die Sinterdichte, die Kleinsignaleigenschaften in Abhängigkeit der Frequenz und die Großsignaleigenschaften in Abhängigkeit des elektrischen Feldes wurden systematisch gemessen. Für ausgewählte Proben wurden dazu das Gefüge und die Phasenbildung untersucht.

#### 4.5.1.2. Ergebnisse

Abbildung 4.23 zeigt die Sinterdichte in Abhängigkeit des Zr-Gehaltes, der Synthese-Bedingungen und der Sintertemperatur.



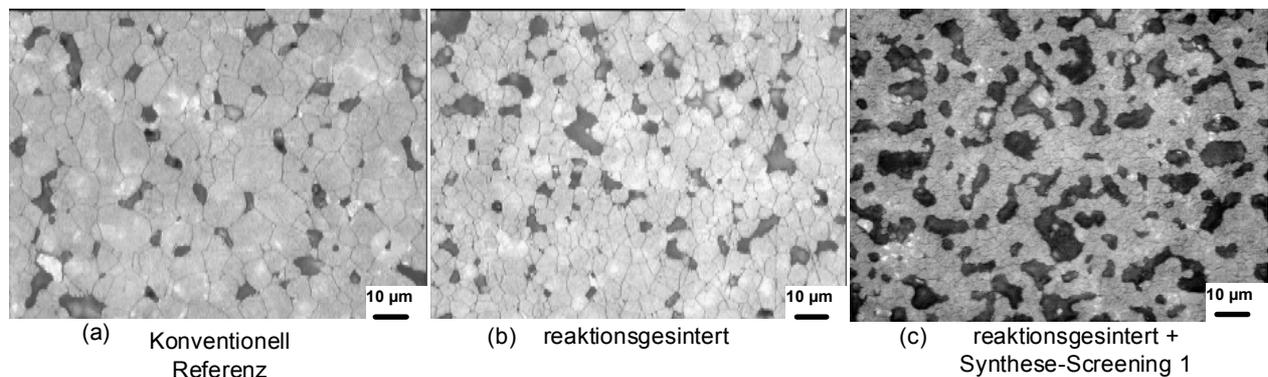
**Abb. 4.23:** Sinterdichte von  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ -Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Zr-Gehaltes, der Herstellbedingungen und der Sintertemperatur.

Die bei 1100°C konventionell hergestellten Referenzzusammensetzungen nah an der MPB weisen eine Sinterdichte von 7,2g/cm<sup>3</sup> bis 7,6g/cm<sup>3</sup> auf, was ~ 93% bis 97% der theoretischen Sinterdichte entspricht. Diese Werte übertreffen die Erwartung aus der Literatur, nach denen es schwierig ist, die undotierten Zusammensetzungen dicht zu sintern [Jaf71]. Die reaktionsgesinterten Zusammensetzungen (Ref. RS) weisen eine leicht verringerte Sinterdichte auf, was mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.1 korreliert. Die Proben aus den kombinatorischen Synthese-Screenings weisen im Vergleich dazu grundsätzlich eine niedrigere Sinterdichte auf. Dies gilt auch für die bei 1200°C gesinterte Materialbibliothek (~85% Dichte), was auf den Einfluss der Mischqualität auf die Sinterdichte nach Reaktionssinterung hinweist. Proben des primären Synthese-Screenings sind deutlich poröser als die des sekundären Screenings. Es war möglich schon ab 750°C angesinterte Proben zu bekommen. Die Sinterdichte steigt mit steigendem Ti-Gehalt. Es sind für Materialbibliotheken, die bei 1000°C und 1200°C reaktionsgesintert wurden, keine großen Unterschiede in der Sinterdichte für

Zusammensetzungen mit bis zu 85% Zr-Gehalt zu sehen. Zr-reiche Proben weisen Inhomogenitäten in der Farbe und in der Verdichtung auf. Keine undotierten PT-reichen Proben konnten wie in [Jaf71] gesintert werden, da die Proben beim Abkühlen unter der Curie Temperatur zerfielen.

Röntgenuntersuchungen an den Randkomponenten und bei der Zusammensetzung mit 53% Zr-Gehalt, die bei 750°C und 1100°C reaktivgesintert wurden, zeigten die Bildung der Perowskitphase.

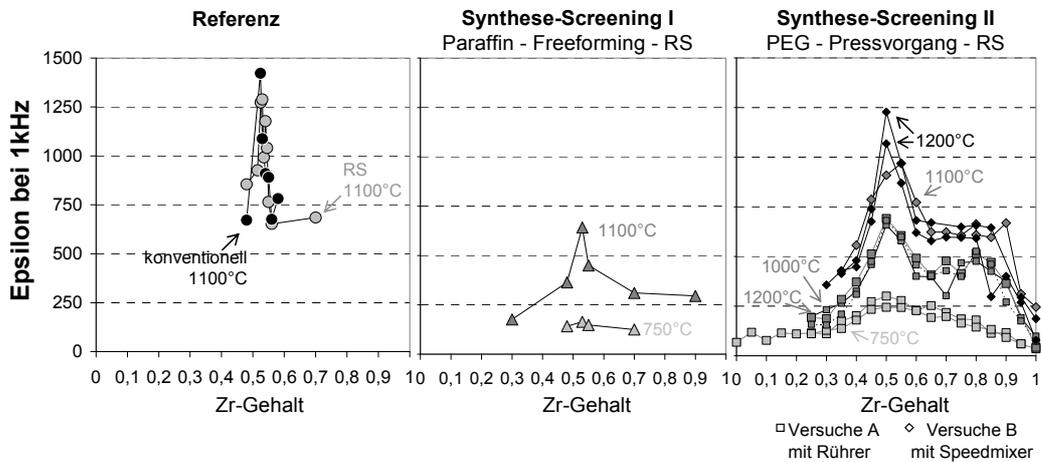
Abbildung 4.24 zeigt beispielhaft das Gefüge von bei 1100°C gesinterten Proben, die konventionell aufbereitet wurden (a), aus der Rohstoffmischung reaktivgesintert wurden (b) und reaktivgesintert aus dem primären Synthese-Screening (c). Unterschiede in der Korngröße, Porenform und Porenvolumen sind zu erkennen. Die Probe aus dem primären Screening hat eine Korngröße von 1 bis 3 µm; die reaktivgesinterte Referenzprobe hat eine Korngröße von 2 bis 7 µm, und die konventionelle Referenzprobe eine Korngröße von 4 bis 12 µm.



**Abb. 4.24:** Gefüge nach chemischem Ätzen von PZT-Proben mit Zr:Ti 53:47 und mit 2 mol% PbO-Überschuss gesintert bei 1100°C: (a) aus konventionellem Herstellprozess (b): nach Reaktionssinterung (c): aus primärem Synthese-Screening mit Paraffin-Thermodispersionen und Freeforming. (Sinterdichten: (a)=7,44g/cm<sup>3</sup>; (b)=7,33g/cm<sup>3</sup>; (c)=6,06g/cm<sup>3</sup>).

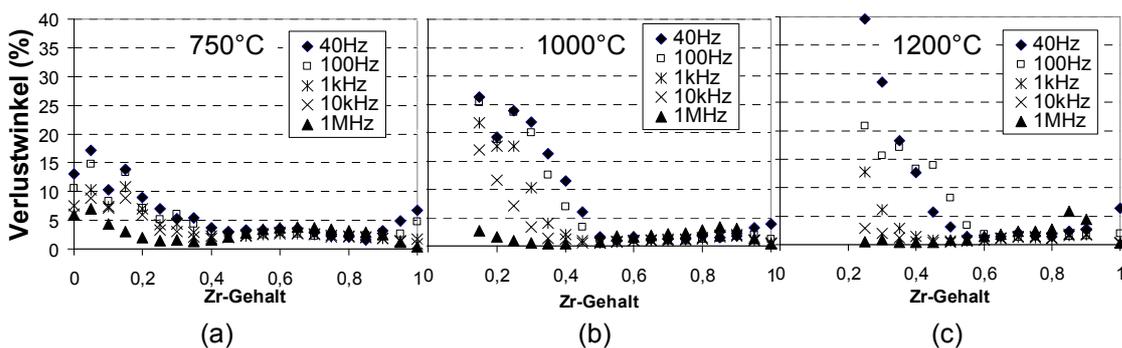
Abbildung 4.25 zeigt beispielhaft die Dielektrizitätskonstante Epsilon bei 1kHz in Abhängigkeit des Zr-Gehaltes, der Herstellbedingungen und der Sintertemperatur. Die konventionell als auch die reaktivgesinterten Referenzzusammensetzungen weisen ein scharfes Maximum in der Dielektrizitätskonstante bei einem Zr-Gehalt von 52,5% bzw. 53% auf. In einem Intervall zwischen 48% und 56% Zirkon steigt der Wert der Dielektrizitätskonstante um den Faktor 2, was auf die Enge des Suchbereiches hinweist. Es gab keinen wesentlichen Unterschied im Verlauf zwischen konventionell und reaktivgesinterten Proben. Die Proben des primären Screenings waren messbar und zeigen erhöhte Epsilon-Werte zwischen 30 und 70% Zr-Gehalt für die bei 1100°C gesinterten Proben. Aus den 8 Materialbibliotheken aus dem Synthese-Screening II ist aus den Verläufen ein Maximum in der Dielektrizitätskonstante bei 50-55% Zirkon im Bereich von 45% bis 60% Zr zu erkennen. Die Dielektrizitätskonstante bleibt für Zusammensetzungen, die bei 1000°C oder höher gesintert wurden, und die einen Zr-Gehalt zwischen 60% und 85% aufweisen, relativ hoch und konstant. Die absoluten Werte der Dielektrizitätskonstante hängen von der Sintertemperatur (750°C, >1000°C) und vom Mischaggregat (Rührer, Speedmixer®)

ab. Die Sintertemperatur und die Mischqualität beeinflussen dadurch wiederum die Sinterdichte und das Gefüge, was einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante hat [Oka72], [Hel98].



**Abb. 4.25:** Dielektrizitätskonstante (Epsilon) bei 1kHz in Abhängigkeit des Zirkon-Gehaltes, der Herstellbedingungen und der Sintertemperatur.

Abbildung 4.26 zeigt beispielhaft die Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels von drei Materialbibliotheken aus dem sekundären Synthese-Screening, die mit dem Rührer hergestellt wurden. Proben aus Ti-reichen Verbindungen (>80% Titan) waren mit steigender Sintertemperatur mechanisch sehr labil, was die Charakterisierung behinderte. Proben mit einem Zr-Gehalt >50% weisen niedrige Verluste unter 5% auf, die frequenzunabhängig sind. Dies ist sogar der Fall für die bei 750°C gesinterten Proben, die ~50% Porosität zeigen. Ti-reiche Zusammensetzungen weisen aber im Vergleich dazu eine Frequenzabhängigkeit und erhöhte Verluste auf, die mit steigendem Ti-Gehalt und steigender Sintertemperatur zunimmt (Abb.4.26).

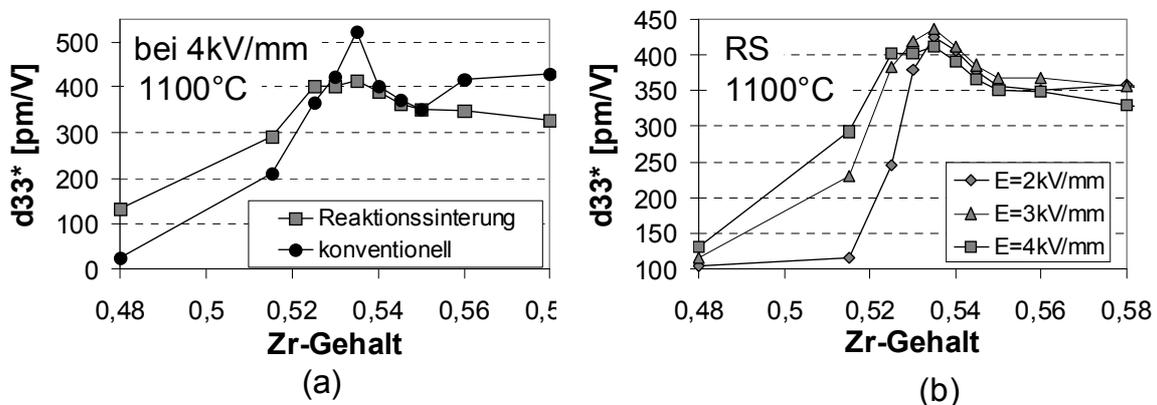


**Abb. 4.26:** Dispersion des Verlustwinkels in Abhängigkeit der Frequenz, der Sintertemperatur und des Zirkon-Gehaltes an kombinatorischen Bibliotheken des Synthese-Screenings II.

Abbildung 4.27-a zeigt die Großsignal- $d_{33}^*$ -Werte von konventionell und reaktionsgesinterten Referenzproben nah an der MPB bei 4kV/mm. Die Dehnungswerte unterscheiden sich zwar in ihren absoluten Werten, sind aber prinzipiell ähnlich. Die höchsten  $d_{33}^*$ -Werte wurden für die konventionellen Proben bei 53,5%- Zr-Gehalt erreicht. Für die reaktionsgesinterten Proben liegt dieser Wert

zwischen 52,5% und 53,5% Zirkon. Die reaktionsgesinterten Proben zeigen im Vergleich zu den konventionellen Proben leicht erhöhte  $d_{33}^*$ -Werte bei einem Zr-Gehalt zwischen 48% und 52,5% und erniedrigte  $d_{33}^*$ -Werte für die Zusammensetzungen mit 56% und 58% Zirkon. Abbildung 4.27-b zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der  $d_{33}^*$ -Werte mit dem elektrischen Feld für die bei 1100°C reaktionsgesinterten Proben. Das Maximum des  $d_{33}^*$  liegt für eine Ansteuerung zwischen 2kV/mm und 4kV/mm bei einem Zirkon-Gehalt von 53,5%.

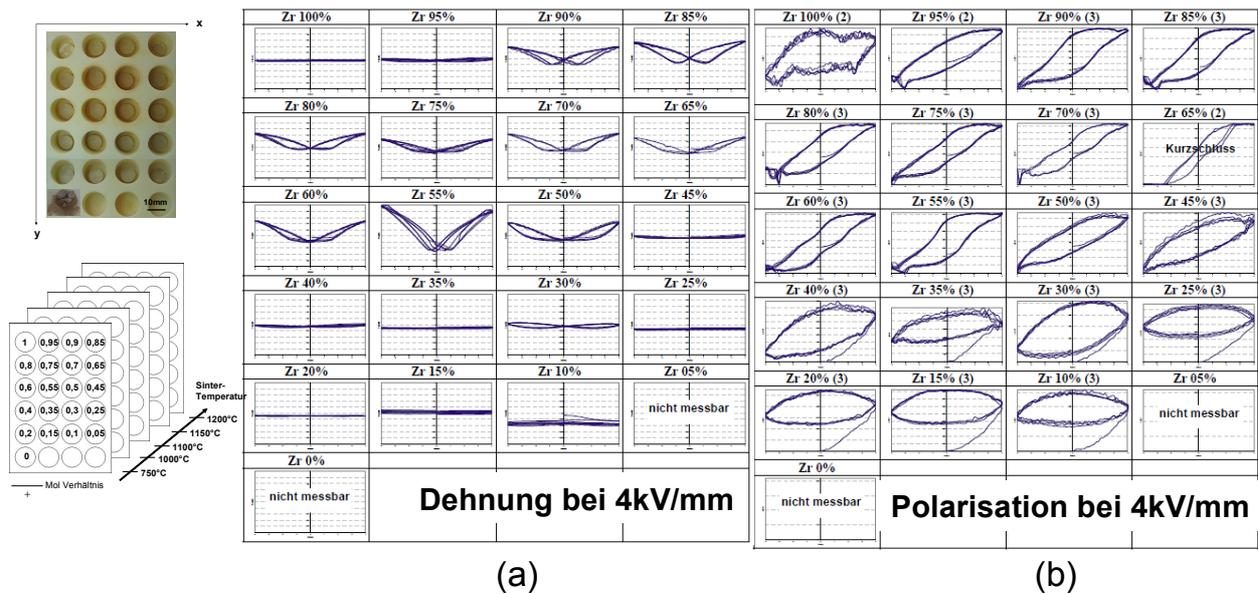
Bei einem Zirkon-Gehalt zwischen 53% und 58% bleiben die  $d_{33}^*$ -Werte in Abhängigkeit des elektrischen Feldes fast unverändert, wobei die höchsten  $d_{33}^*$ -Werte bei 3kV/mm erreicht wurden. Bei einem Zr-Gehalt von 51,5% und 52,5% ist eine deutliche Abhängigkeit des  $d_{33}^*$  mit dem E-Feld zu sehen. Die besten  $d_{33}^*$ -Werte wurden bei 4kV/mm erreicht.



**Abb. 4.27:** (a): Dehnung von Zusammensetzungen nah an der MPB, die konventionell oder reaktionsgesintert wurden. (b): Abhängigkeit der Dehnung vom Ansteuerungsfeld und dem Zirkon-Gehalt am Beispiel von reaktionsgesinterten (RS) Zusammensetzungen.

Die Großsignal-Charakterisierung wurde standardmäßig bis 2kV/mm und ggf. bis 5kV/mm an Proben des primären und sekundären Synthese-Screenings durchgeführt. Die meisten Proben, inklusiv derer mit 15% bis 60% Porosität konnten ohne Durchschlag gemessen werden.

Abbildung 4.28 stellt beispielhaft Dehnungs- und Polarisationskurven bei 4kV/mm einer bei 1200°C gesinterten Materialbibliothek des Synthese-Screenings II in Abhängigkeit des Zr-Gehaltes dar. Die Skala ist für alle Dehnungskurven gleich. Symmetrische Schmetterlingskurven und Hysterese-förmige Polarisationskurven sind insbesondere für Proben mit einem Zr-Gehalt  $> 50\%$  zu sehen. Die Polarisationskurven der Ti-reichen Zusammensetzungen ab 60% Titan weisen  $\text{coef}_n(+)>0$  auf und sind mit Leitfähigkeit behaftet, wie in Abb 4.18-(a-2) skizziert.

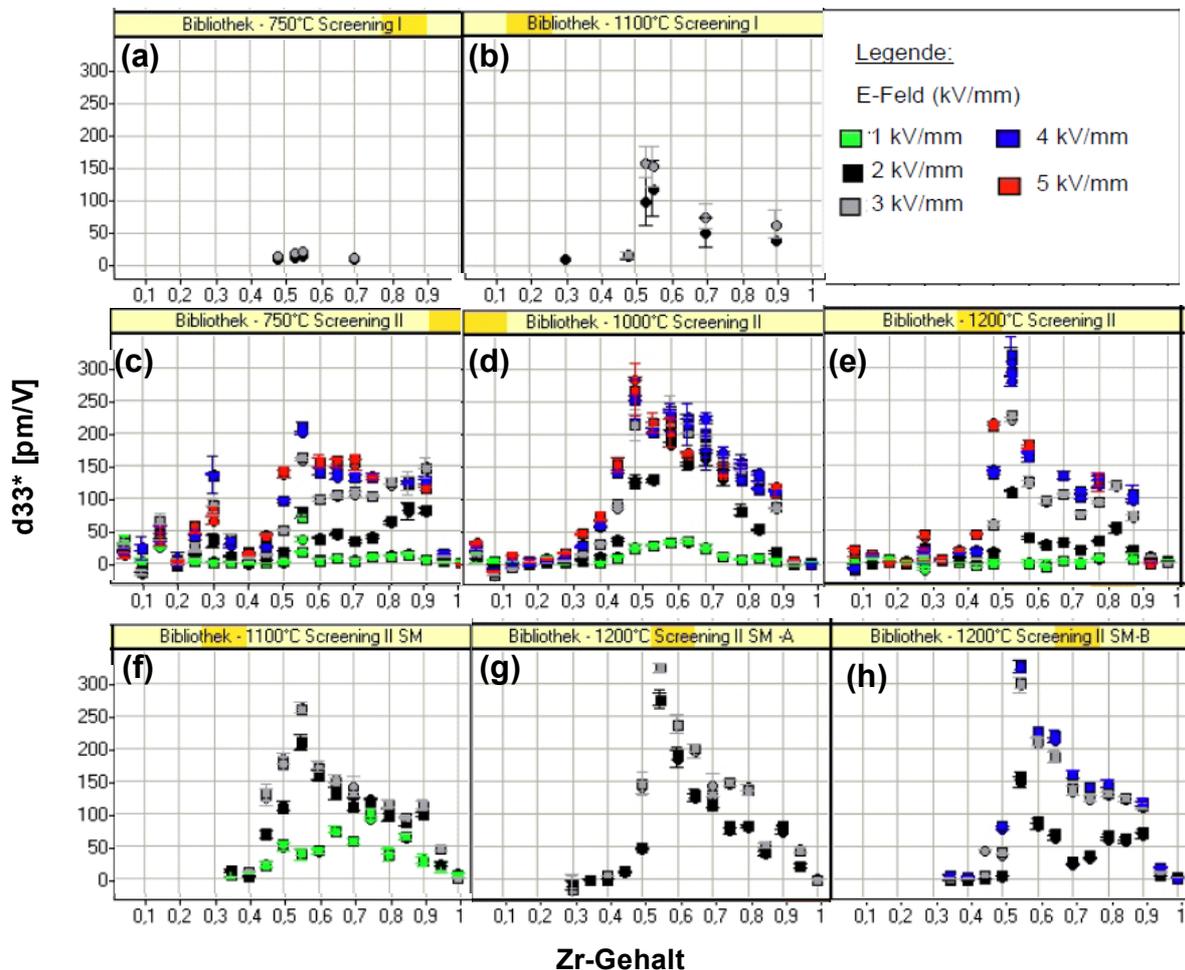


**Abb. 4.28:** Beispiele von Dehnungs- und Polarisationskurven einer PZT-Materialbibliothek, die bei 1200°C gesintert und bei 4kV/mm gemessen wurde (gleiche Skala für die Dehnungskurven, Polarisationskurven normiert zum Vergleich der Kurvenformen).

Das Dehnungsvermögen von Materialbibliotheken aus den primären (I) und sekundären (II) Synthese-Screenings wurde - wie in den Abschnitten 4.3.4.3 und 4.3.4.4 erläutert - ausgewertet und ist in einem Screenshot aus der Spotfire®-Software in Abb. 4.29 zu sehen.

Das Dehnungsvermögen  $d_{33}^*$  wurde für 8 Materialbibliotheken, die zwischen 750°C und 1200°C gesintert wurden, in Abhängigkeit des Zr-Gehaltes und des elektrischen Feldes ausgewertet. Es sind jeweils die gemittelten Werte der  $d_{33}^{*(+)}_{\text{nutz}}$  und  $d_{33}^{*(-)}_{\text{nutz}}$  ab dem zweiten Zyklus mit Standardabweichung abgebildet. Die Streuung für die jeweiligen Zusammensetzungen der Bibliotheken ist klein und es gibt keine wesentlichen Unterschiede zwischen  $d_{33}^{*(+)}$  und  $d_{33}^{*(-)}$ , d.h. die Dehnungskurven sind symmetrisch. Die Charakterisierung der Ti-reichen Zusammensetzungen (Ti>80%) war erschwert, da die Proben mechanisch instabil wurden. Bei den Materialbibliotheken, die bei 1000°C, 1100°C und 1200°C gesintert wurden, ist ein Maximum in  $d_{33}^*$  beim Zr-Gehalt zwischen 50%-55% und insbesondere bei den E-Feldern ab 3kV/mm zu sehen. Bei 2kV/mm sind ebenfalls in den meisten Bibliotheken höhere  $d_{33}^*$ -Werte bei 55%-Zr-Gehalt zu sehen, wobei das Maximum an  $d_{33}^*$  bei 2kV/mm zum Teil Richtung höherer Zr-Gehalte verschoben ist, wie in der Bibliothek (d) zu sehen. Erhöhte  $d_{33}^*$ -Werte wurden auch für Zr-Gehalte von 85-90% in den Bibliotheken (c), (e), (f), (g), (h) bei 2kV/mm beobachtet. Diese Verschiebung ist bei 1kV/mm Ansteuerung in den Bibliotheken (d) und (f) und bei allen E-Feldern bei der bei 750°C gesinterten Bibliothek (c) zu sehen. Bei 1kV/mm sind die  $d_{33}^*$ -Werte niedrig und nähern sich an den Vertrauenswerten von 30-60pm/V an. Diese Messungen können aber einen qualitativen Hinweis über Verläufe geben. Es war möglich in Bibliothek (c) Proben mit 50% Porosität anzusteuern und das Dehnungspotential in den Zusammensetzungen mit 30% Zr-Gehalt und mit einem Zr-Gehalt zwischen 50-90% zu identifizieren. Bei steigenden E-Feldern wurde das

Optimum an  $d_{33}^*$ -Werten Richtung Zusammensetzungen mit 55% bis 75% Zr-Gehalt verschoben. In der bei 750°C gesinterten Materialbibliothek (a) zeigen die Proben mit 60% Porosität des Screenings I zwar keine messbaren Dehnungswerte über 30pm/V, aber durch die erfolgreiche Ansteuerung eine mögliche ferroelektrische Aktivität, die sogar in Materialbibliothek (b) bestätigt wurde.



**Abb. 4.29:** Visualisierung des Dehnungsvermögens von 8 Materialbibliotheken in Abhängigkeit der Herstellbedingungen und des elektrischen Feldes; primäres (I) Synthese-Screening mit Freeforming bei 750°C (a) und 1100°C (b) gesintert; sekundäres (II) Synthese-Screening mit Pressvorgang, Mischung mit Rührer bei 750°C (c), 1000°C (d), und 1200°C (e) gesintert; sekundäres (II) Synthese-Screening mit Pressvorgang, Mischung mit Speedmixer® bei 1000°C (f), 1200°C (g), und Reproduzierung bei 1200°C (h) gesintert.

#### 4.5.1.3. Bewertung

Es konnte durch die Versuche an konventionell und reaktionsgesinterten Referenzproben keine wesentliche Verschiebung der Eigenschaften beobachtet werden, die durch die Reaktionssinterung hervorgerufen sein könnte. Das Maximum der Eigenschaften liegt wie in [Jaf71] bei einem Zr-Gehalt zwischen 52%-54%. Viel mehr spielen die Mischqualität und die Ansteuerungsbedingungen eine Rolle. Dadurch

war die systematische Variation der Sintertemperaturen und der Ansteuerungsbedingungen, wie im Abschnitt 4.3.1 unter dem Blackboxkonzept vorgestellt, entscheidend.

Es war möglich mit nicht optimalen Proben, die zum Teil bis zu 50% Porosität aufwiesen, aus den primären und sekundären Synthese-Screening, die für PZT erwarteten Verläufe zu identifizieren. Maxima für die Dielektrizitätskonstante und für  $d_{33}^*$  wurden für einem Zr-Gehalt zwischen 50% und 55% identifiziert, welche mit der Lage der MPB korrelieren. Dadurch wurde die Eignung der entwickelten kombinatorischen Synthese und der Hochdurchsatz-Charakterisierung anhand des PZT-Referenzsystems nachgewiesen.

Aus den kombinatorischen Versuchen wurden dazu folgende Merkmale für PZT beobachtet, was auf die Schärfe der CHTE-Methodik hinweist:

- Das „weiche“ Verhalten von Zusammensetzungen mit einem Zr-Gehalt > 55% und das eher „harte“ Verhalten auf der Ti-reichen Seite der MPB konnten durch Variation der Ansteuerung in der CHTE-Methodik identifiziert werden.
- Ti-reiche Zusammensetzungen zeigten Leitfähigkeitsphänomenen, was für undotierte harte Zusammensetzungen bekannt ist [Bau76]. Dieses Phänomen wurde durch die Frequenzabhängigkeit der Kleinsignal-Werte und durch die Formen der Polarisationskurven identifiziert.

#### 4.5.2. Nachweis mit KNN-Referenzsystem

Nachdem die Eignung der CHTE-Methodik am PZT-Referenzsystem nachgewiesen wurde, wurde die Methodik zusätzlich am bleifreien KNN-Referenzsystem getestet.

##### 4.5.2.1. Vorgehensweise

Die Zusammensetzung  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  wurde als Referenz ausgewählt und konventionell in Isopropanol homogenisiert, bei 750°C 5 Stunden lang kalziniert, feingemahlen und anschließend bei 1100°C und 1150°C gesintert. Ein Teil der homogenen Rohstoffmischung wurde aufbewahrt und reaktionsgesintert.

Für die kombinatorische Synthese wurden zwei Wege verfolgt:

- Eine Synthese aus den Karbonat-Rohstoffen mit Reaktionssinterung, der sogenannten „Karbonat-Route“:



- Eine Synthese anhand von vorreagierten Randsystemen  $KNbO_3$  und  $NaNbO_3$  mit Reaktivsinterung, der sogenannten „Precursor-Route“:



Das K:Na-Verhältnis wurde jeweils in 10 mol% Schritten variiert. Zusätzlich wurde ein nah an der 50:50 K:Na bekannten MPB liegender engerer Bereich an Zusammensetzungen ausgewählt (45%; 48%; 50%; 52% und 55% Na). Ziel ist es, analog zum PZT, die Empfindlichkeit der CHTE-Methodik zu evaluieren.

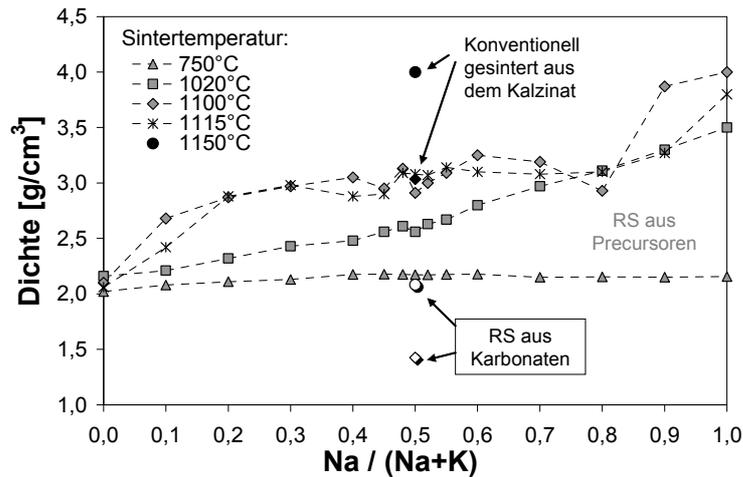
PEG-basierte Suspensionen aus den jeweiligen Precursoren oder aus den Vormischungen der Karbonate mit Nioboxid wurden dafür verwendet (Tab. 4.3). Primäres und sekundäres Synthese-Screening wurden, wie in Abb. 4.19 dargestellt, durchgeführt. Sintertemperaturen zwischen 750°C und 1150°C wurden ausgewählt. Die Auswertung fand in drei Schritten statt. Zunächst erfolgten eine visuelle Bewertung und eine Abschätzung der Verdichtung durch die Messung der geometrischen Dichte. Dann wurden Kleinsignal- und Großsignal- Charakterisierung durchgeführt und auf unterschiedlichen Niveaus bewertet. Materialbibliotheken, die bei 960°C aus Precursoren und Karbonaten reaktionsgesintert wurden, wurden geröntgt und mit der Software Polysnap® bewertet.

#### 4.5.2.2. Ergebnisse

- *Synthese und visuelle Bewertung*

Im KNN-System war es sehr schwierig dichte Proben zu sintern. Durch die Bildung feuchteempfindlicher Fremdphasen lösten sich die K-reichen Zusammensetzungen, die aus Karbonaten hergestellt wurden, im Kontakt mit der Atmosphäre auf, wie in [Jaf71] beobachtet.

Abbildung 4.30 zeigt die geometrische Sinterdichte in Abhängigkeit der Herstellbedingungen, der Sintertemperatur und des Na-Gehaltes. Die konventionell prozessierte  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ -Zusammensetzung wies eine Sinterdichte von  $3,1\text{g/cm}^3$  (~68% theor. Dichte) bei einer Sintertemperatur von 1100°C und  $4,0\text{g/cm}^3$  (~89% theor. Dichte) bei einer Sintertemperatur von 1150°C auf. Die unter gleichen Bedingungen reaktionsgesinterten Proben wiesen im Vergleich dazu nur eine Sinterdichte von  $1,4\text{g/cm}^3$  bei 1100°C und  $2,1\text{g/cm}^3$  bei 1150°C auf, was einem Wert unterhalb der Gründichte entspricht. Eine Ursache hierfür liegt in der Volumenexpansion bei der Zersetzung der Karbonate und bei der chemischen Reaktion. Ähnliche Beobachtungen wurde in [Cas04] gemacht. Im Gegensatz zum Abschnitt 4.2.1.2 konnten keine dichten Proben im binären KNN-System aus der Karbonat-Route reaktionsgesintert werden. Bei erhöhten Sintertemperaturen schmilzt das Material und dampft ab. Mischungen aus den Precursoren konnten durch Reaktionssinterung ab 1020°C verdichtet werden, wobei die Verdichtung für Na-reiche Verbindungen besser ist als die für K-reiche Verbindungen. Bei Sintertemperaturen zwischen 1100°C und 1115°C konnten 65% bis 70% der theoretischen Dichte für 50%-Na-Gehalt erreicht werden und 85% bis 90% für  $NaNbO_3$ ;  $KNbO_3$  konnte praktisch nicht verdichtet werden. Diese Materialien wurden trotz schlechter Verdichtung weiter charakterisiert, da, wie bereits mit PZT-System gezeigt, es trotz erniedrigter Qualität der kombinatorischen Proben möglich war, zusammensetzungsabhängige Korrelationen richtig zu erkennen. Eine Erhöhung der Sintertemperatur war schwer durchführbar, da Wechselwirkungen mit Trägermaterialien und inhomogenes Verdichtungsverhalten mit Aufschmelzungen auftraten.



**Abb.4.30:** Sinterdichte von  $K_{1-x}Na_xNbO_3$ -Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Herstellbedingungen (schwarz: konventionell mit Kalzination, weiß: reaktionsgesintert (RS) aus Karbonaten, grau: reaktionsgesintert aus Precursoren).

- *Röntgenuntersuchungen*

Die Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen die 15 Diffraktogramme der Materialbibliotheken, die bei 960°C auf Basis der Karbonat-Route und Precursor-Route reaktionsgesintert wurden. Die Farbkodierung entspricht jeweils der Cluster-Aufteilung aus der Analyse mit der Software Polysnap® (Abb. 4.33). Die Diffraktogramme wurden mit einer Messzeit von 35 min pro Probe, mit 300 Sekunden pro Frame und 0,5 mm Kapillar-Durchmesser aufgenommen. Die erwarteten Perowskit-Strukturen wurden bei den beiden Routen für alle Zusammensetzungen identifiziert, außer für reine  $KNbO_3$ -Proben, die mit Hilfe der Karbonat-Route synthetisiert wurden. Die Probe mit nomineller  $KNbO_3$ -Zusammensetzung bestand aus einer wasserempfindlichen Phase  $K_2Nb_8O_{21}$ . Bei der Karbonat-Route enthalten die Zusammensetzungen mit einem Na-Gehalt von 10%, 52% und 90% neben der erwarteten Perowskitphase eine Fremdphase ähnlich wie  $K_2Nb_8O_{21}$ . Bei der Precursor-Route ist keine Fremdphase erkennbar. Im  $2-\theta$  Bereich zwischen  $44,5^\circ$  und  $47^\circ$  ist eine kontinuierliche Verschiebung des Perowskitpeaks von reinem Kaliumniobat zu reinem Natriumniobat zu erkennen (Abb. 4.32).

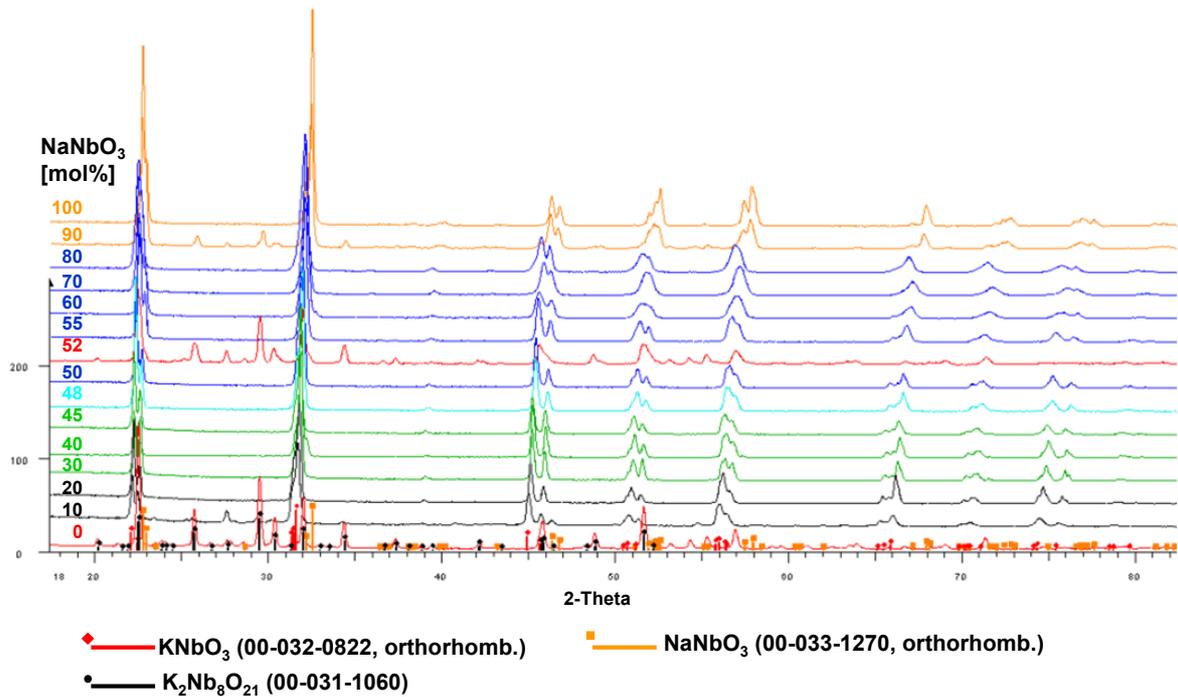


Abb. 4.31: Röntgendiffraktogramme der bei 960°C aus Karbonaten reaktionsgesinterten Materialbibliothek mit verschiedenen K:Na-Verhältnissen.

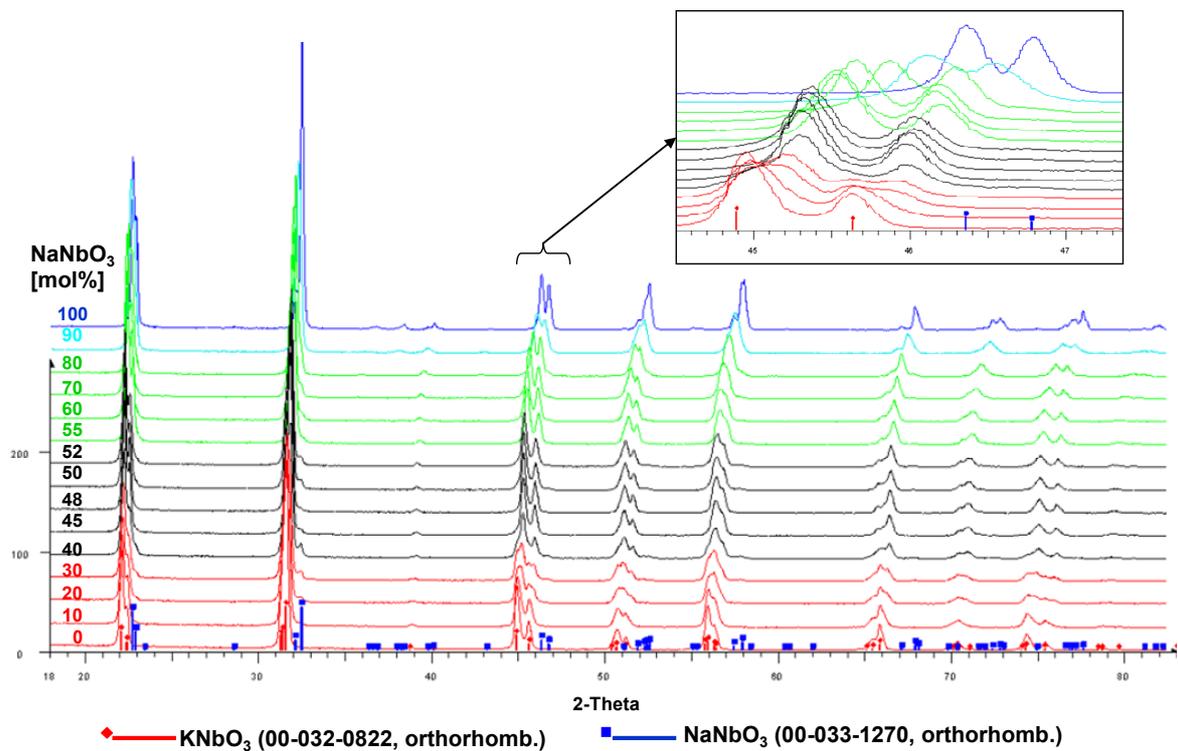
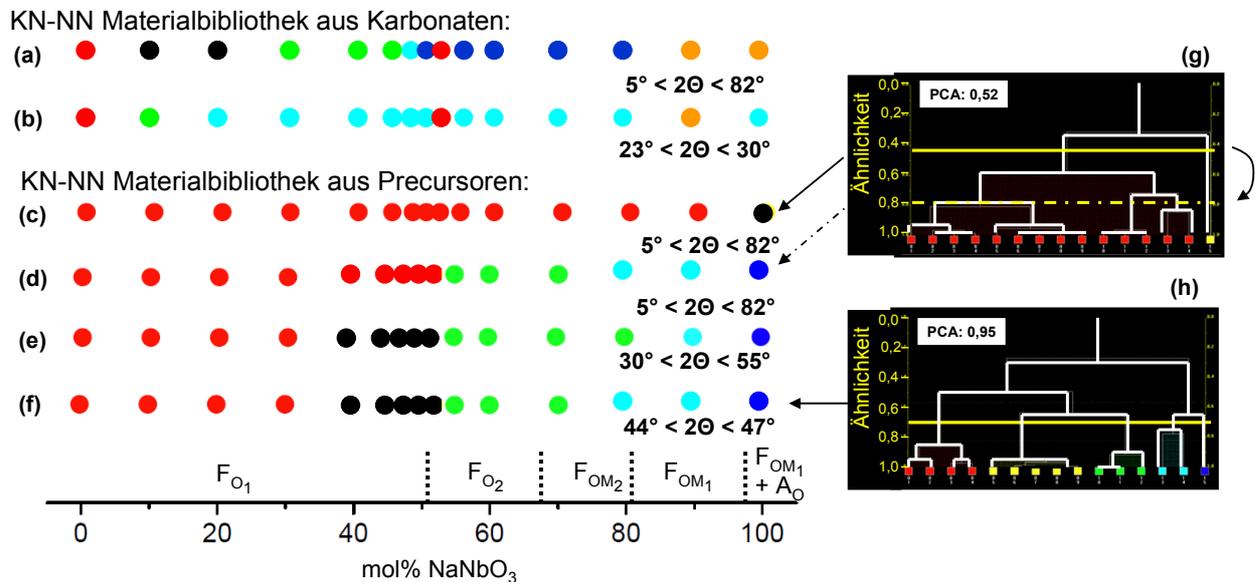


Abb. 4.32: Röntgendiffraktogramme der bei 960°C aus Precursoren reaktionsgesinterten Materialbibliothek mit verschiedenen K:Na-Verhältnissen. Vergrößerung der Perowskit-Peaks zwischen  $44^\circ < 2-\theta < 47^\circ$ .

Abbildung 4.33 stellt die Ergebnisse aus der Profilanalyse mit dem Programm Polysnap® in Abhängigkeit des untersuchten 2- $\theta$  Bereiches für die Karbonat- und die Precursor-Route dar. Die Klassifizierung aus der Cluster-Aufteilung ist durch die Farbkodierung zu entnehmen. In den Abbildungen 4.31 und 4.32 wurde jeweils die gleiche Farbkodierung verwendet.



**Abb. 4.33:** Klassifizierung mit der Software Polysnap® aus der Profilanalyse der Röntgendiffraktogramme im binären KNN-Materialsystem in Abhängigkeit des ausgewählten 2- $\theta$  Bereiches ((a) bis (f)). Die zugehörigen Dendrogramme (g) und (h) veranschaulichen den Ähnlichkeitsgrad zwischen den einzelnen Diffraktogrammen.

Rechts in Abb. 4.33 sind die zu der Precursor-Route gehörenden Dendrogramme (g) und (h) abgebildet. Dendrogramme sind wie Bäume strukturiert: die einzelnen Diffraktogramme bilden die Extremitäten des Dendrogramms, die miteinander in einer Serie von Linien oder Zweigen in Abhängigkeit ihres Ähnlichkeitsgrades verbunden sind. Je weiter weg die Diffraktogramme miteinander an einem Knotenpunkt verbunden sind, desto mehr unterscheiden sie sich. Zum Beispiel sind in (h) die blau markierten Diffraktogramme am weitesten mit den anderen Diffraktogrammen verbunden (Ähnlichkeitswert von 0,3) und sind damit am unterschiedlichsten. Das Programm Polysnap® erzeugt aus unterschiedlich durchgeführten statistischen Tests automatisch eine Schnittlinie (gelbe Linie), die die beste Clusterzahl aus der Datensammlung festlegen soll. Als statistische Verfahren wurden PCA (Hauptkomponentenanalyse, englisch: Principal Component Analysis) und MMDS (metrische multidimensionale Skalierung, eng: metric multidimensional scaling) angewendet [Bar04b]. Diese Verfahren dienen dazu, die umfangreichen Datensätze der Diffraktogramme zu strukturieren, zu vereinfachen und den Ähnlichkeitsgrad zwischen den Diffraktogrammen zu berechnen.

Im untersuchten 2- $\theta$  Bereich [5°-82°] ergibt sich eine Aufteilung in zwei Clusters, wie in (c) und im Dendrogramm (g) dargestellt. Dadurch wurden alle Diffraktogramme, außer dem von  $\text{NaNbO}_3$ , als ähnlich klassifiziert. Die Analyse ist in diesem Fall eher unempfindlich. Der Korrelationskoeffizient der PCA, der die Güte der Cluster-

Aufteilung beurteilt, beträgt in (g) nur 0,52, was bedeutet, dass die berechnete Clusteranzahl nicht optimal ist. Die Schnittlinie wurde dann manuell auf einen Ähnlichkeitswert von 0,8 verschoben (gestrichelte Linie in (g)). So ergibt sich dann eine Aufteilung in 4 Cluster wie in (d) abgebildet. Diese Aufteilung bei ~50%, ~80% und 100% Na-Gehalt bildet die im KNN bekannten morphotropen Phasengrenzen ab, die laut [Jaf71] bei Na-Gehalten von 52,7mol% und 83mol% liegen.  $\text{NaNbO}_3$  ist weiterhin als einzelnes Element im vierten Cluster zugeordnet.

Automatisierte Profilanalysen auf den eingeschränkten 2- $\theta$  Bereichen [30°-55°] und [44-47°], in denen die Perowskitpeaks gut aufgelöst sind, ergeben im Gegenteil einen sehr guten Korrelationskoeffizient der PCA von 0,95. Dies deutet darauf hin, dass die Clusteranzahl richtig ausgewählt wurde. Es entsteht eine Aufteilung in fünf Cluster wie in (e) und (f) abgebildet, die die Phasengrenzen des KNN-Systems abbilden. In diesen Fällen lieferte die Profilanalyse der Diffraktogramme aus einer kombinatorischen Materialbibliothek aus der Precursor-Route automatisch die richtige Phasen-Aufteilung, wie sie aus dem KNN-Phasendiagramm bekannt ist.

Die Empfindlichkeit der Profilanalyse war damit von der Auswahl des 2- $\theta$  Bereiches abhängig.

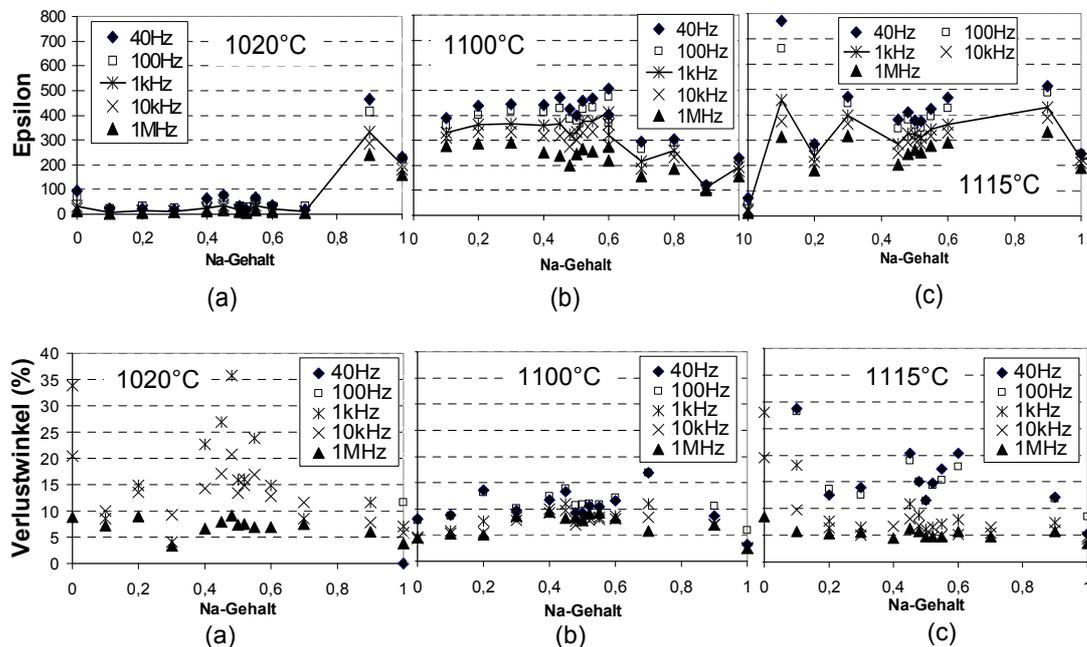
Eine Profilanalyse für die Materialbibliotheken aus der Karbonat-Route wurde über dem gesamten 2- $\theta$ -Profil [5°-82°] und im Bereich [23°-30°] durchgeführt, wo die meisten Peaks der Fremdphasen liegen (Abb. 4.33-(a) und (b)). Die Profilanalyse aus den Fremdphasen ergab 4 Cluster. Die hellblau markierten Zusammensetzungen weisen keine Fremdphase auf. Die Fremdphasen-behafteten Zusammensetzungen mit 0%, 10%, 52% und 90% Na-Gehalt wurden richtig erkannt und abhängig von der Lage und Intensität der Peaks der Fremdphasen in drei Kategorien unterteilt. Die Klassierung in (a) über dem gesamten 2- $\theta$ -Profil [5°-82°] beinhaltet sowohl die Informationen über die Fremdphasen als auch über die Perowskitphasen. Es wurden 6 Cluster vorgeschlagen. Wenn man in (a) nur die Punkte ohne Fremdphasen betrachtet, entsteht eine Trennung bei 20-30% Na, 48% Na und zwischen 80-90% Na. Die MPBs des KNN-Systems bei Na-Gehalten von 52,7mol% und 83mol% [Jaf71] wurden im Fall der kombinatorischen Materialbibliotheken aus der Karbonat-Route ebenfalls richtig erkannt.

Die Software Polysnap<sup>®</sup> hat nur unter Betrachtung von mathematischen Modellen für die beiden untersuchten Materialbibliotheken plausible Clusters-Aufteilungen ergeben. In Abhängigkeit des untersuchten 2- $\theta$  Bereiches konnten unterschiedliche Fragestellungen wie Fremdphasen und Unterschiede in der Perowskitpeak-Form adressiert werden.

- *Elektrische und elektromechanische Charakterisierung*

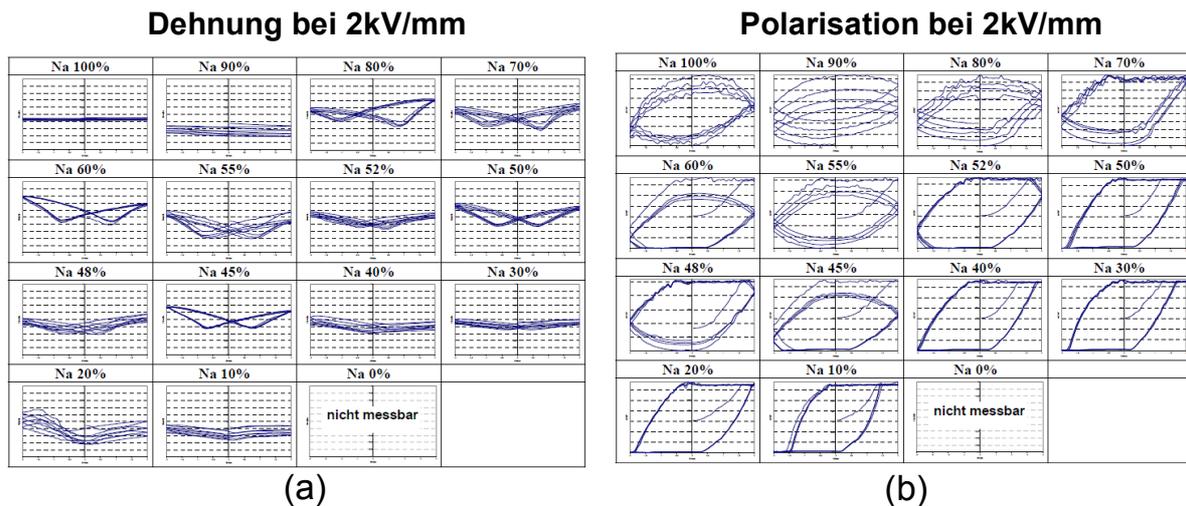
Abbildung 4.34 zeigt die Werte der Dielektrizitätskonstante und des Verlustwinkels für drei Materialbibliotheken des sekundären Synthese-Screenings in Abhängigkeit des Na-Gehaltes, der Frequenz und der Sinterterperatur. Die Messwerte sind frequenzabhängig und zeigen eine starke Streuung insbesondere für den Verlustwinkel für die bei 1020°C und 1115°C gesinterten Materialbibliotheken. Die Proben wurden

jedoch vor den Messungen im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Bei 1020°C sind die Werte der Dielektrizitätskonstante bis 80%-Na-Gehalt unter 100, was durch die hohe Porosität erklärt werden kann. Es kann aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante kein Hinweis über besonders herausragende Zusammensetzungen („Hits“) im KNN-System abgeleitet werden. Dies war in Abb. 2.11 (b) aus [Jaf71] auch nicht der Fall. Der Verlustwinkel ist mit Werten über 5% bis zu über 35% extrem hoch und stark frequenzabhängig, was auf Leitfähigkeitseffekte hinweist. Die gleichen Leitfähigkeitsphänomene sind auch bei der Referenzzusammensetzung  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  aufgetreten, was auf eine Empfindlichkeit des KNN-Systems gegenüber der Synthese hinweist. Bei der Sinterung bei 1100°C ist im Vergleich zu den Sinterungen bei 1020°C und 1115°C die Frequenzabhängigkeit weniger stark ausgeprägt.



**Abb. 4.34:** Dielektrizitätskonstante (Epsilon) und Verlustwinkel im binären  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  System in Abhängigkeit von Sintertemperatur und Frequenz.

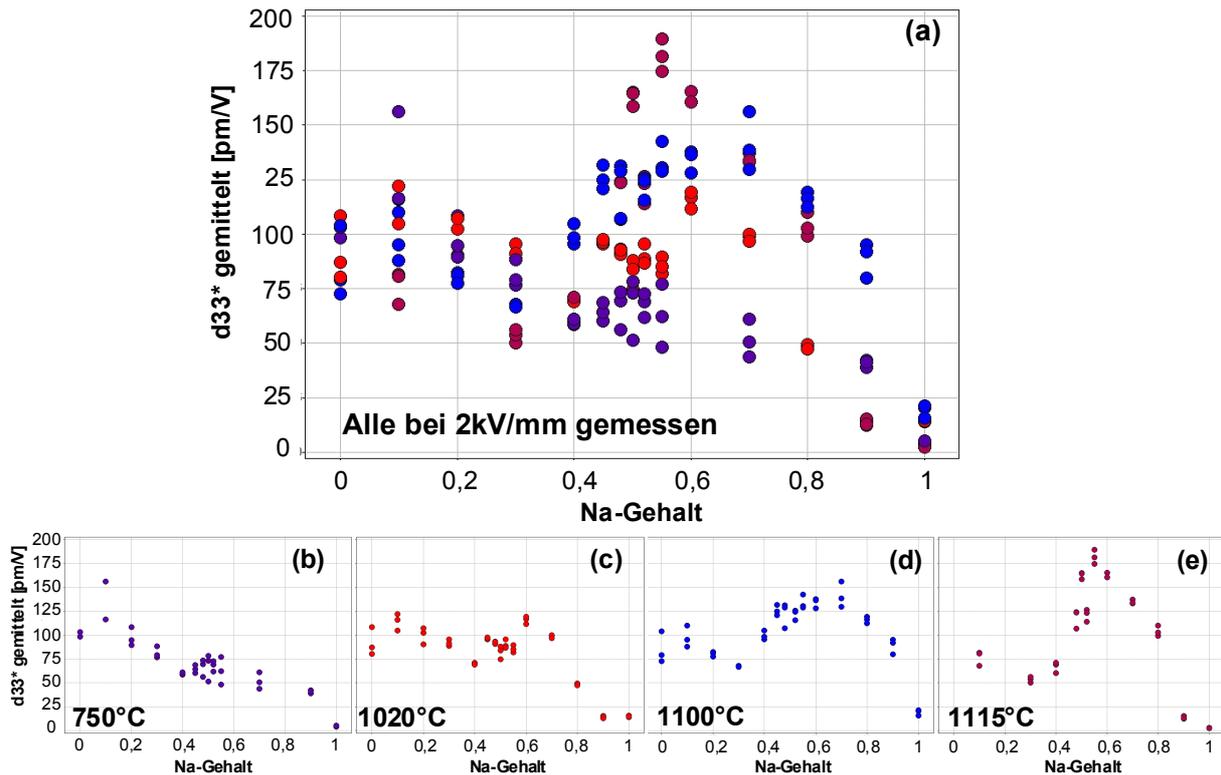
Die Materialbibliotheken wurden danach unter Großsignalbedingungen charakterisiert. Dehnungs- und Polarisationskurven sind für eine Materialbibliothek, die bei 1100°C gesintert wurde und bei 2kV/mm gemessen wurde, in Abb. 4.35 beispielhaft dargestellt. Es sind bipolare Schmetterlingskurven, die zum Teil asymmetrisch sind, zu erkennen. Alle Polarisationskurven sind mit Leitfähigkeitseffekten stark überlappt. Für die K-reichen Verbindungen ab 50%-K-Gehalt war sogar der Referenzkondensator gesättigt, wie in Abb. 2.9-(m) skizziert.



**Abb. 4.35:** Beispiele von Dehnungs- und Polarisationskurven einer KNN-Materialbibliothek aus der Precursor-Route, die bei 1100°C gesintert und bei 2kV/mm und 0,2Hz gemessen wurde (gleiche Skala für die Dehnungskurven, Polarisationskurven normiert zum Vergleich der Kurvenformen).

Im Gegensatz zu den PZT-Materialbibliotheken zeigen die KNN-Materialbibliotheken starke Abweichungen in den Messergebnissen und zum Teil ausgeprägte Asymmetrie der Dehnungskurven.

Abbildung 4.36 zeigt die gemittelten  $d_{33}^*$ -Werte aus den positiven und negativen Ansteuerungen bei 2kV/mm für 4 Materialbibliotheken, die bei 750°C, 1020°C, 1100°C und 1115°C reaktionsgesintert wurden. Die Proben konnten ohne Durchschlag angesteuert werden. Ein Maximum in den  $d_{33}^*$ -Werten ist dementsprechend zwischen [45%-70%] Na-Gehalt für die Sinterung bei 1100°C und zwischen [50-60%] Na-Gehalt für die Sinterung bei 1115°C zu erkennen. Bei der Sinterung bei 1020°C ist zwar eine Dehnung für Zusammensetzungen mit einem Na-Gehalt von 0 bis 80% zu messen, wobei kein klares Optimum zu erkennen ist. Die bei 750°C gesinterten Proben waren ebenfalls messbar. In diesem Fall sahen sogar die K-reichen Zusammensetzungen vielversprechend aus. Die absoluten  $d_{33}^*$ -Werte stiegen leicht mit steigender Sintertemperatur mit einem Maximum von 175pm/V bei 55% Na-Gehalt bei der 1115°C-Sinterung.



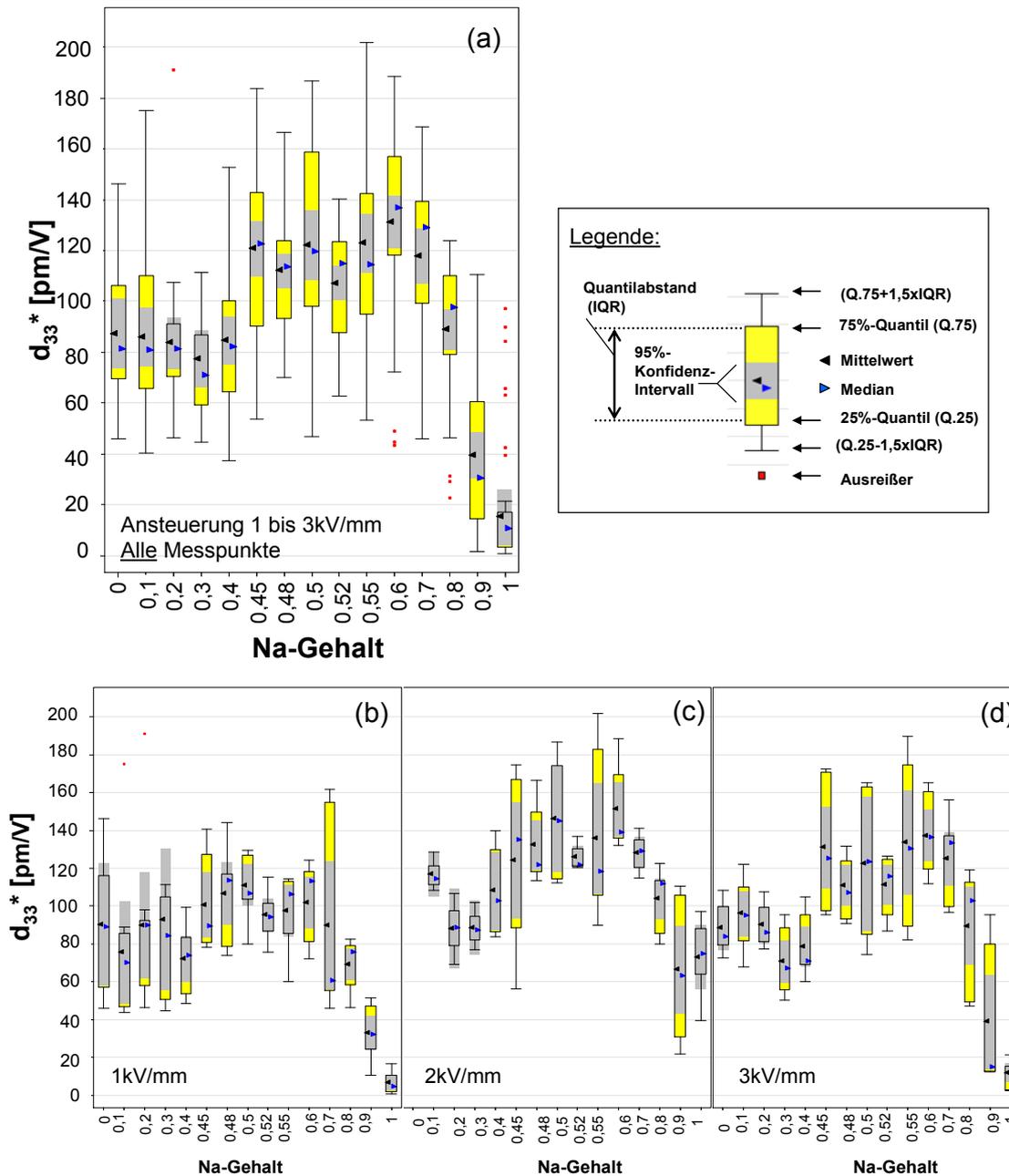
**Abb. 4.36:** Dehnungsvermögen von 4 Materialbibliotheken aus der Precursor-Route aus dem Synthese-Screening II, zwischen 750°C und 1115°C reaktionsgesintert und gemessen bei 2kV/mm (a). Visualisierung mit Spotfire® der einzelnen Sintertemperaturen ( (b): 750°C; (c): 1020°C, (d): 1100°C, (e): 1115°C)

Um falsche Interpretation wegen des Einflusses des angesteuerten elektrischen Feldes aufgrund von Abweichungen zwischen Messzyklen, Asymmetrie der Messkurven oder möglicher unterschiedlicher Phasen oder Gefügeausbildung zu vermeiden, wurden statistische Analysen an drei Materialbibliotheken, die bei 1020°C, 1100°C und 1115°C gesintert wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Der erste Messzyklus nach einer Erhöhung des E-Feldes wurde bei der Analyse nicht berücksichtigt, um mögliche Nachpolungseffekte auszuschließen.

Für jede Probe wurden von 1kV/mm bis 3kV/mm mit 0,5kV/mm Schrittweite jeweils mindestens 3 Zyklen für die positive und negative Ansteuerung betrachtet. Dies bedeutet, dass 30 Messpunkte pro Probe bewertet wurden, wenn keine Kurzschlüsse auftraten. In Abb. 4.37(a) wurden maximal 90 Messpunkte pro Na-Gehalt bewertet. In den Bildern (b) bis (d) wurden jeweils 18 Messpunkte pro Na-Gehalt betrachtet. Jede Box in Abb. 4.37(a) beinhaltet 50% der Messwerte. Grau hinterlegt ist das 95%-Konfidenzintervall mit Eingabe des Mittelwertes und des Medians.

Abb. 4.37(a) zeigt, dass die besten  $d_{33}^*$ -Werte bei einem Na-Gehalt zwischen 45% und 70% liegen. Bei 1kV/mm (Abb. 4.37-(b)) sind ähnlich hohe  $d_{33}^*$ -Werte in einem breiten Intervall zwischen 0% und 70% Na beinhaltet. Bei 2kV/mm und 3kV/mm liegt die Lage des Maximums bei Na-Gehalten dementsprechend zwischen 45%-60% bzw. 45%-70% (Abb-4.37-(c), (d)). Dort ist tatsächlich die MPB im KNN-

Phasendiagramm zu finden. Eine genauere Bestimmung der Lage des Maximums benötigt Proben von besserer Qualität.



**Abb. 4.37:** Verteilung der Dehnungswerte von 3 Materialbibliotheken gesintert bei 1020°C, 1100°C, 1115°C in Abhängigkeit des elektrischen Feldes und der Zusammensetzung.

#### 4.5.2.3. Bewertung

Materialbibliotheken vom KNN-Referenzsystem wurden aus der CHTE-Methodik mit Reaktionssinterung erfolgreich hergestellt. Die Lage der Phasengrenzen konnte erfolgreich mit dem Programm Polysnap<sup>®</sup> identifiziert werden. Die Software Polysnap<sup>®</sup> wird weiter für Untersuchungen in mehrkomponentigen Systemen verwendet, da hier mehr als 30 Diffraktogrammen gleichzeitig verglichen werden können.

Für die Reaktionssinterung wird die Precursor-Route favorisiert. Es war aber nicht möglich, dichte Proben bei erhöhten Sintertemperaturen zu sintern, ohne dass Aufschmelzungseffekte oder starke Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial stattfanden. Die Synthese von KNN-Zusammensetzungen bleibt im Vergleich zu PZT sehr empfindlich. Die hergestellten Proben wiesen sehr starke Leitfähigkeitseffekte auf. Dadurch konnte aus dem CHTE-Charakterisierungsverfahren keine quantitative Aussage aus Kleinsignal-Untersuchungen abgeleitet werden. Kleinsignal-Messungen ermöglichten aber eine grobe Klassifizierung des Materials (primäres Screening für die Charakterisierung, wie in Abb. 4.19 dargestellt). Die Materialbibliotheken konnten aber unter Großsignalbedingungen charakterisiert werden und ein Bereich von Zusammensetzungen mit ausgeprägten Dehnungseigenschaften konnte identifiziert werden. In diesem Bereich verläuft die MPB des KNN-Systems bei einem Na-Gehalt von ~50%. Die Dehnungseigenschaften des KNN-Systems zeigten im Vergleich zum PZT-System eine größere Streuung. Dies kann durch die geringere Qualität der KNN-Proben und die starke Leitfähigkeit hervorgerufen werden. Die entwickelte CHTE-Methodik war für das KNN-System weniger scharf als für das PZT-System. Es war aber trotzdem möglich, Tendenzen zu identifizieren. Dadurch konnte die Eignung und Aussagekraft der entwickelten CHTE-Methodik mit dem KNN-Referenzsystem nachgewiesen werden.

#### 4.5.3. Fazit

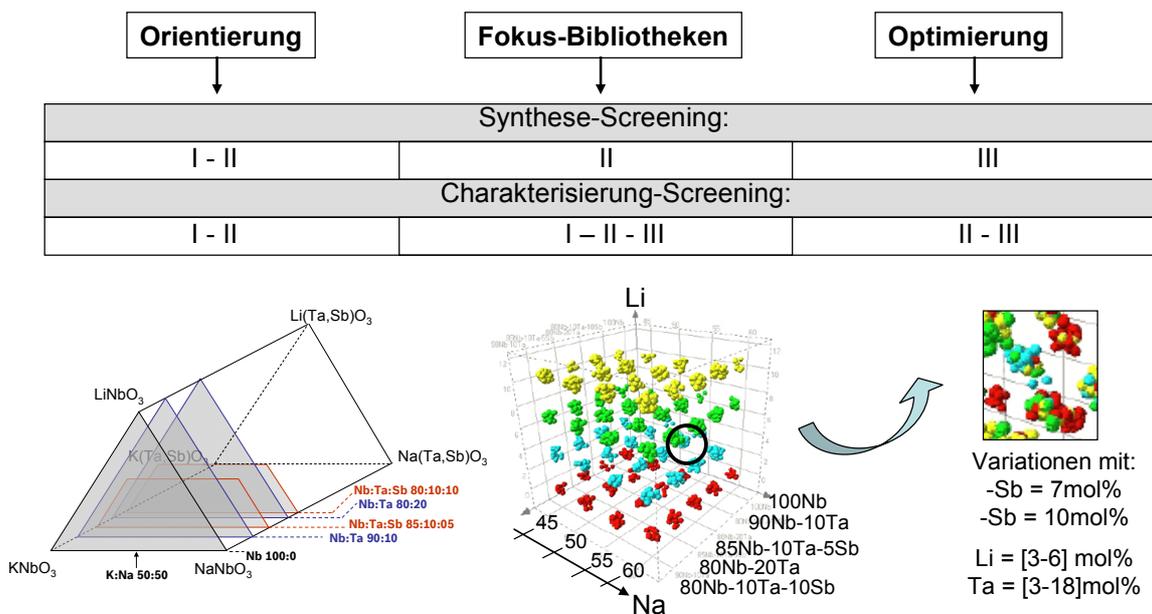
Die entwickelte CHTE-Methodik wurde erfolgreich am PZT-Referenzsystem und am KNN-Referenzsystem angewendet. Die Lagen der MPBs konnten durch Strukturuntersuchungen, Kleinsignal-Untersuchungen oder Großsignal-Charakterisierung identifiziert werden. Die Reaktionssinterung verhinderte nicht die Aussagekraft der Methodik und erbrachte eine starke Beschleunigung im CHTE-Prozess. Durch die Reaktionssinterung laufen aber, im Vergleich zum konventionellen Prozess, andere Reaktionen ab, die Auswirkungen auf die Phasenbildung und auf das Gefüge des Materials haben können. Zum Beispiel weisen reaktionsgesinterte Proben, die unter den gleichen Bedingungen wie konventionelle Proben gesintert wurden, meist erhöhte Porosität auf. Eine direkte Übertragung der Ergebnisse ist dadurch nicht möglich. Es war trotzdem möglich, mit nicht optimalen, zum Teil stark porösen und leitfähigen Proben Korrelationen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften richtig zu identifizieren, was die prinzipielle Eignung der entwickelten CHTE-Methodik beweist. Die Qualität der Mischungen und der Probenherstellung bleibt entscheidend, um die Schärfe der Methodik zu gewährleisten. Die kombinatorische Synthese schränkt dadurch die entwickelte CHTE-Methodik ein. Die Stärke des entwickelten CHTE-Charakterisierungsverfahren besteht darin, dass anwendungsnahe Dehnungscharakterisierung möglich ist. Der inkrementelle Aufbau ermöglicht die Erfassung unterschiedlicher Informationstiefen. Die Charakterisierungsmethodik ist dadurch für die Auswertung von nicht optimalen Proben des Synthese-Screenings I mit Ja/Nein-Bewertung bis zu Standardcharakterisierung von konventionellen Proben tauglich.

# 5. Bleifreie kombinatorische Materialentwicklung

Die aufgebaute CHTE-Methodik wurde für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken mit unterschiedlichen Synthese- und Charakterisierungs-Screeningniveaus eingesetzt. In diesem Kapitel werden beispielhaft die Ergebnisse aus den Untersuchungen im Multikomponentensystem  $[K,NaLi][Nb,Ta,Sb]O_3$  vorgestellt und diskutiert.

## 5.1. Vorgehensweise

Abbildung 5.1 stellt die verfolgten Suchstrategien für die kombinatorische Materialentwicklung bleifreier Piezokeramiken im Alkaliniobat-System dar. Die eingegebenen Screeningniveaus entsprechen den in Figur 4.19 abgebildeten.



**Abb. 5.1:** Überblick über die Versuchsdurchführung mit den entsprechenden Screeningniveaus (siehe auch Abb. 4.19).

- Orientierungsversuche:

31 äquidistante Punkte im quasiternären K-Na-Li-System wurden ausgewählt; dann wurde das Nb-Ta-Verhältnis entsprechend mit einem Ta-Gehalt von 0mol%, 10mol% und 20mol% variiert. Zusätzlich wurde der untere Bereich des K-Na-Li-Systems mit 16 äquidistanten Punkten, einem maximalen Li-Gehalt von 25mol% und mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 85-10-5mol% und 80-10-10mol% evaluiert. Insgesamt wurden 80 Zusammensetzungen bei einer Sintertemperatur zwischen 960°C und 1150°C prozessiert. Aus den Synthese-Screenings I und II wurden Materialbibliotheken hergestellt. Aus den Randsystemen KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, KSbO<sub>3</sub>, NaSbO<sub>3</sub>, LiSbO<sub>3</sub>, wurden PEG-Suspensionen in entsprechenden Mengenverhältnissen gemischt; Probenkörper wurden mit Freeforming oder Pressen hergestellt und reaktionsgesintert. Ziel der Untersuchungen war es, ein besseres Verständnis des Systems zu erlangen, Tendenzen zu erkennen und Zusammensetzungsräume durch eine „Mapping“-Suchstrategie abzuscannen. Thermische Stabilität, Verdichtungsverhalten, Phasenbildung und elektrische und elektromechanische Eigenschaften wurden als Funktion der Zusammensetzungen und der Herstellbedingungen (insbesondere der Sintertemperaturen) ermittelt. Dafür wurden die Screeningsniveaus I und II verwendet.

- Fokussierte Untersuchungen:

Dazu wurden 16 äquidistante Punkte mit einem Na-Gehalt von 45mol%, 50mol%, 55mol% und 60mol% und einem Li-Gehalt von 0mol%, 3,5mol%, 7mol% und 10,5mol% ausgewählt und die Nb-Ta-Sb-Verhältnisse in Analogie zu den Orientierungsversuchen variiert (Abb.5.1). Insgesamt wurden 80 neue Zusammensetzungen analysiert. 43 Materialbibliotheken wurden aus Mischungen von Precursor-Suspensionen im Speedmixer® mit anschließendem Pressen hergestellt und reaktionsgesintert (Synthese-Screening II). Die Charakterisierungsscreenings I bis III wurden durchgeführt. Die Sintertemperatur wurde zwischen 1000°C und 1150°C variiert.

- Optimierungsversuche:

Aus den Orientierungs- und Fokussierungsversuchen wurden Zusammensetzungen nah an der MPB von K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub> mit einem Sb-Gehalt zwischen 5 und 10mol% identifiziert. Zusammensetzungen (K<sub>0,47-x</sub>Na<sub>0,53</sub>Li<sub>x</sub>)(Nb<sub>1-y-w</sub>Ta<sub>y</sub>Sb<sub>w</sub>)O<sub>3</sub> mit einem Sb-Gehalt von 7mol% und 10mol%, einem Li-Gehalt zwischen 3 bis 6mol% und einem Ta-Gehalt zwischen 3 und 18mol% wurden aus dem Synthese-Screening III aus den Karbonaten und Oxiden mit einem Kalzinationsschritt bei 850°C in 20g-Versätzen hergestellt. Die Proben wurden zwischen 1115°C und 1135°C gesintert. Die Auswertung erfolgte mit der neu entwickelten CHTE-Charakterisierungsmethodik für Ansteuerungen zwischen 1kV/mm und 4kV/mm nach Polung bei 55°C und 4kV/mm für eine Dauer von 20 Minuten. Ziel war es, den Einfluss des Sb-Gehalts und den der Ansteuerungsbedingungen bezüglich der elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften zu analysieren.

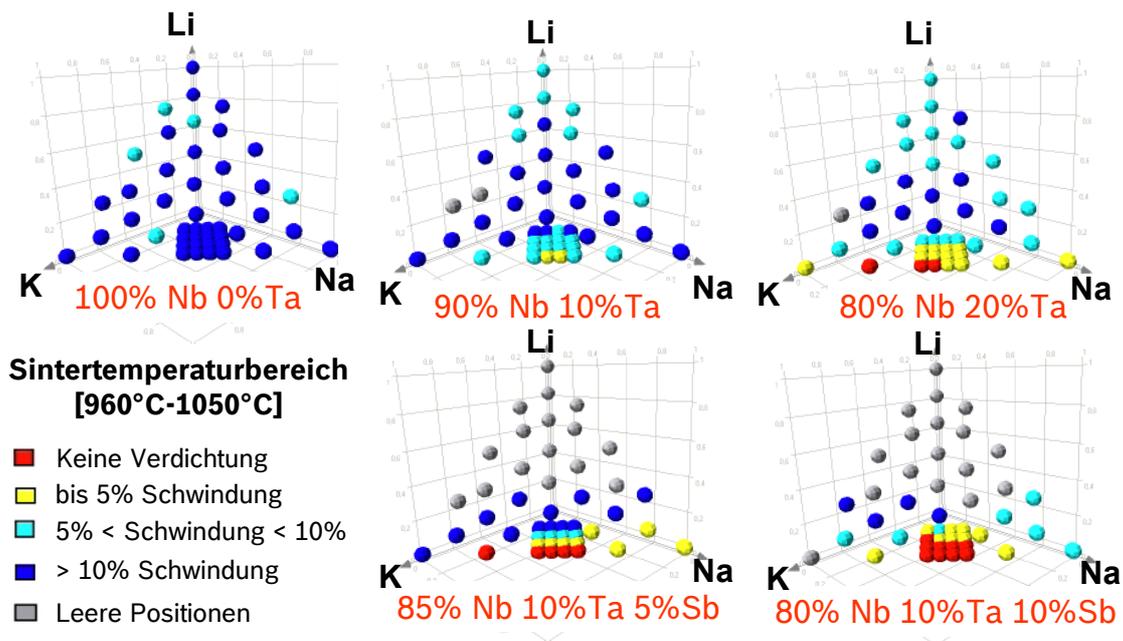
Die Visualisierung und statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte jeweils mit der Software Spotfire®.

## 5.2. Orientierungsversuche am Multikomponentensystem

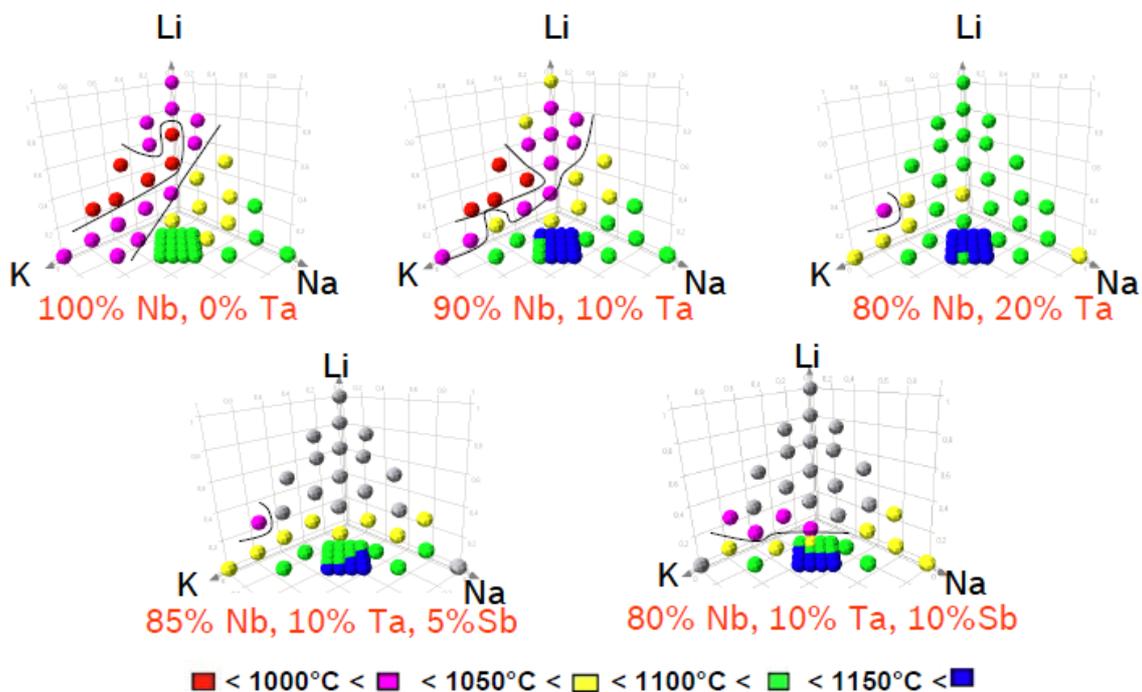
### 5.2.1. Sinterverhalten und Stabilität

Die Materialbibliotheken bestehen aus einem breiten Bereich von Zusammensetzungen. Es ist zu erwarten, dass das optimale Verdichtungsverhalten gefolgt von Abdampfungs- und Aufschmelzungserscheinungen in Abhängigkeit der Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Sintertemperaturen erreicht wird. Die elektrischen und elektromechanischen Eigenschaften sind aber stark durch diese Phänomene beeinflusst. Um Materialien miteinander vergleichen zu können ist es notwendig, Erkenntnisse über das Sinterverhalten und die Stabilität des untersuchten Systems zu erlangen. Abbildung 5.2 zeigt das Sinterverhalten und die Stabilität der Probekörper als Funktion der Zusammensetzung und der maximalen Sintertemperaturen. Dafür wurden Materialbibliotheken des Synthese-Screenings I in 20 bis 60 Grad-Schritten zwischen 960°C und 1150°C gesintert. Sobald bei einer bestimmten Sinter Temperatur Aufschmelzungen aufgetreten sind, wurde für die entsprechende Zusammensetzung die Sinter Temperatur als zu hoch kategorisiert. In Abbildung 5.3 ist zu beobachten, dass die maximale Sinter Temperatur mit steigendem Na-Gehalt und Ta-Gehalt von unter 1000°C auf über 1100°C steigt. In dem Zusammensetzungsbereich der Fokusbibliotheken bleiben mit steigendem Ta-Gehalt die Zusammensetzungen bis zu über 1150°C stabil. Für die Niob-reichen Verbindungen mit einem  $[\text{Na}/(\text{K}+\text{Li})]$ -Verhältnis von unter 25% sind die Zusammensetzungen nur unterhalb von 1050°C stabil. Der rot-markierte Bereich ist sogar nur bis unter 1000°C stabil. Dieser Bereich niedriger Sinter Temperatur schrumpft mit steigendem Ta-Gehalt wobei gleichzeitig mit steigendem Sb-Gehalt die Sinter Temperatur verringert wurde. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die Sinter Temperatur mit steigendem Li-Gehalt sinkt [Kak05], [Guo04a], [Hol05] und mit steigendem Ta-Gehalt steigt [Hol05], [Sai06], [Lin07a]. Diese Tendenzen wurden durch die CHTE-Untersuchungen mit Screening I wiedergegeben.

Das Verdichtungsverhalten zwischen den Zusammensetzungen wurde in einem Sinter Temperaturbereich zwischen 960°C und 1050°C, in dem die meisten Zusammensetzungen stabil sind, verglichen (Abb. 5.2). Dafür wurde als Indikator die laterale Schwindung der Proben betrachtet. Bei diesen Temperaturen weisen die Li-reichen Verbindungen schon 5 bis 10% Schwindung auf, wobei die Zusammensetzungen mit weniger als 7mol%- Li und einem Nb-Gehalt unter 90mol% keine Schwindung oder nur eine Schwindung von unter 5% aufweisen. In diesem Bereich zeigen die Sb-haltigen Proben im Vergleich zu den nur Ta-haltigen Proben eine schlechtere Verdichtung.



**Abb. 5.2:** Verdichtungsverhalten über den Sintertemperaturbereich [960°C-1050°C] in Abhängigkeit der Zusammensetzungen.



**Abb. 5.3:** Sintertemperaturbereiche in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen

### 5.2.2. Phasenbildung

Im Abschnitt 4.5.2.2 konnten im binären KNN-System durch Profilanalyse mit der Software Polysnap<sup>®</sup> Phasengrenzen und Bereiche mit Fremdphasen erfolgreich identifiziert werden. Eine ähnliche Analyse wurde gleichzeitig an 74 Diffraktogrammen des K-Na-Li-Systems mit 0mol% und 10mol%-Ta-Gehalt durchgeführt. Die untersuchten Materialbibliotheken wurden bei 960°C reaktionsgesintert damit alle Zusammensetzungen stabil ohne Aufschmelzungen hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse über das gesamte Profil von  $5^\circ < 2-\theta < 82^\circ$  sind Abb. 5.4 zu entnehmen. Die Analyse der Fremdphasen im Bereich von  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  sind Abb. 5.5 zu entnehmen. Die Röntgendiffraktogramme mit der Clusterfarbkodierung und die Dendrogramme sind in Anhang B zusammengefasst. Als statistische Verfahren wurden PCA (Hauptkomponentenanalyse, englisch: Principal Component Analysis) und MMDS (metrische Multidimensionale Skalierung, eng: metric multidimensional scaling) angewendet [Bar04b]. Diese Verfahren dienen dazu, die umfangreichen Datensätze der 74 Diffraktogramme zu strukturieren, zu vereinfachen und den Ähnlichkeitsgrad zwischen den 74 Diffraktogrammen zu berechnen.

Die Analyse über das gesamte  $2-\theta$  Profil ergab vier Cluster (Abb. 5.4). Der Korrelationskoeffizient der PCA, der die statistische Güte der Cluster-Aufteilung beschreibt, beträgt über das gesamte Profil 0,83, was auf eine vertrauenswürdige Cluster-Aufteilung und -Auswahl hindeutet [Bar04b].

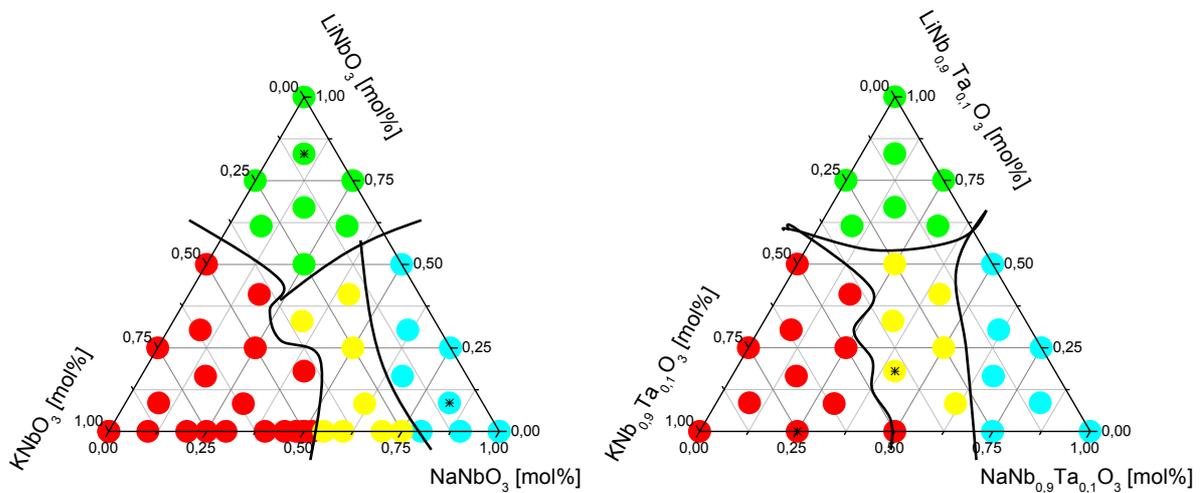
Im MMDS-Verfahren wird die Ähnlichkeit zwischen den Diffraktogrammen räumlich in einer Distanzmatrix dargestellt. Je ähnlicher die Diffraktogramme sind, desto geringer sind die Distanzen zwischen den Diffraktogrammen. In jedem Cluster wurde der geringste Abstand zu allen anderen Diffraktogrammen für das Diffraktogramm erreicht, welches mit einem Stern (\*) markiert ist. Diese Stelle ist sozusagen eine Art „Baryzentrum“ des Clusters.

Die Positionen der 4 Cluster im K-Na-Li-System scheint sich in Abhängigkeit von den B-Platz-Elementen  $M=(\text{Nb})$  oder  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$  kaum zu unterscheiden. Das blau markierte Cluster der  $\text{NaNbO}_3$ -reichen Verbindungen unterscheidet sich am deutlichsten von den drei anderen Gruppen, während die rot und gelb markierten Cluster sehr ähnlich sind, wie im Dendrogramm in Abb. B.5-(a) im Anhang B durch die Niveaus der Verwandtschaft dargestellt. Im unteren Bereich der ternären Darstellung ist eine Teilung bei  $\sim 50\text{-}53\text{mol}\%$  und  $\sim 75\text{-}80\text{mol}\%$   $\text{NaNbO}_3$  zu sehen, was im binären  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  mit den Positionen der MPBs korreliert [Jaf71]. Diese Clusteraufteilung erstreckt sich annähernd vertikal bis zu einem Li-Gehalt von 50mol%.

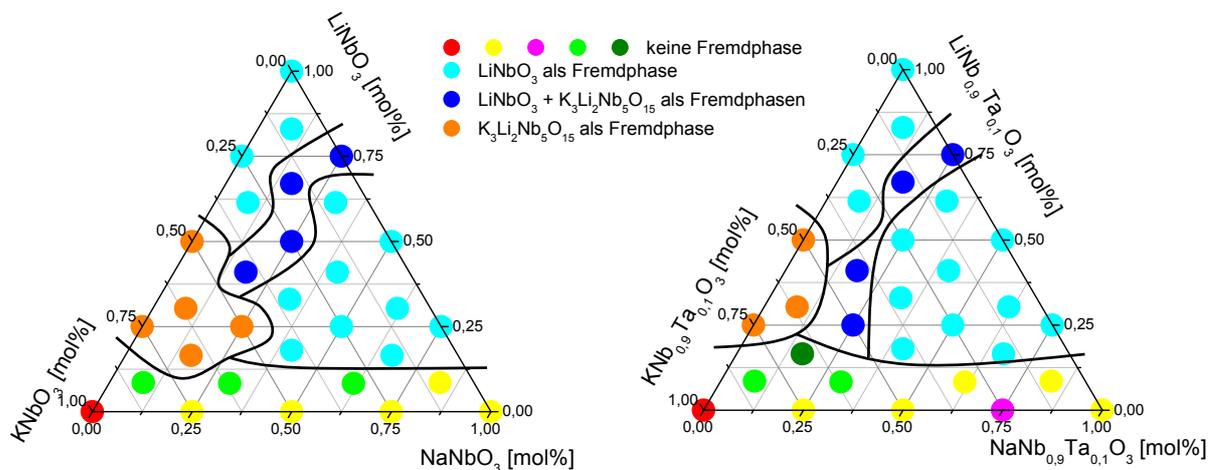
Die Eingrenzung im Bereich von  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  ergab 8 Cluster, die in vier Hauptgruppen in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Fremdphasen klassifiziert werden konnten (Abb. 5.5). Der Korrelationskoeffizient der PCA beträgt für die Clusteraufteilung von  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  den Wert 0,89, was auf eine vertrauenswürdige Cluster-Aufteilung und -Auswahl hindeutet [Bar04b].  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  konnten als Fremdphasen identifiziert werden. Im unteren Bereich des ternären Systems wurden die Diffraktogramme in fünf Cluster unterteilt, wobei die rot, gelb

und hellgrün markierten Zusammensetzungen in der Klassifizierung aus dem Dendrogramm nah verwandt sind. Lithium konnte in dem System bis zu  $\sim 9\text{mol}\%$  ohne Ausscheidung von Fremdphasen eingebaut werden. In K- und Li-reichen Verbindungen entsteht eine Wolframbronze Struktur  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  als Fremdphase (orange markiertes Cluster).

Dieser Bereich ist im Ternär für  $\text{M}=\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}$  im Vergleich zu  $\text{M}=\text{Nb}$  schmaler. Es gibt weiterhin einen Bereich von Zusammensetzungen (dunkelblau markiert) mit einem Li:Na-Verhältnis von  $75:25\text{mol}\%$  bis zu einem Li:Na:K-Verhältnis von  $25:25:50\text{mol}\%$ , der sowohl  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  als auch  $\text{LiNbO}_3$  als Fremdphasen aufweist. Interessanterweise schmelzen die Zusammensetzungen in diesen Bereichen bei Temperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$  bzw. unter  $1050^\circ\text{C}$  (Abb. 5.2). Mit zunehmendem Ta-Gehalt war der Bereich der nur unter  $1000^\circ\text{C}$  stabilen Zusammensetzungen schmaler.



**Abb. 5.4:** Cluster-Aufteilung aus der Ähnlichkeitsprofilanalyse von 74 Röntgendiffraktogrammen über das gesamte Profil  $5^\circ < 2\theta < 82^\circ$  im ternären System  $\text{KMO}_3\text{-NaMO}_3\text{-LiMO}_3$ , mit  $\text{M}=(\text{Nb})$  und  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$ . Die mit \* markierten Positionen sind nach MMDS-Analyse die repräsentativsten Proben der Gruppe.



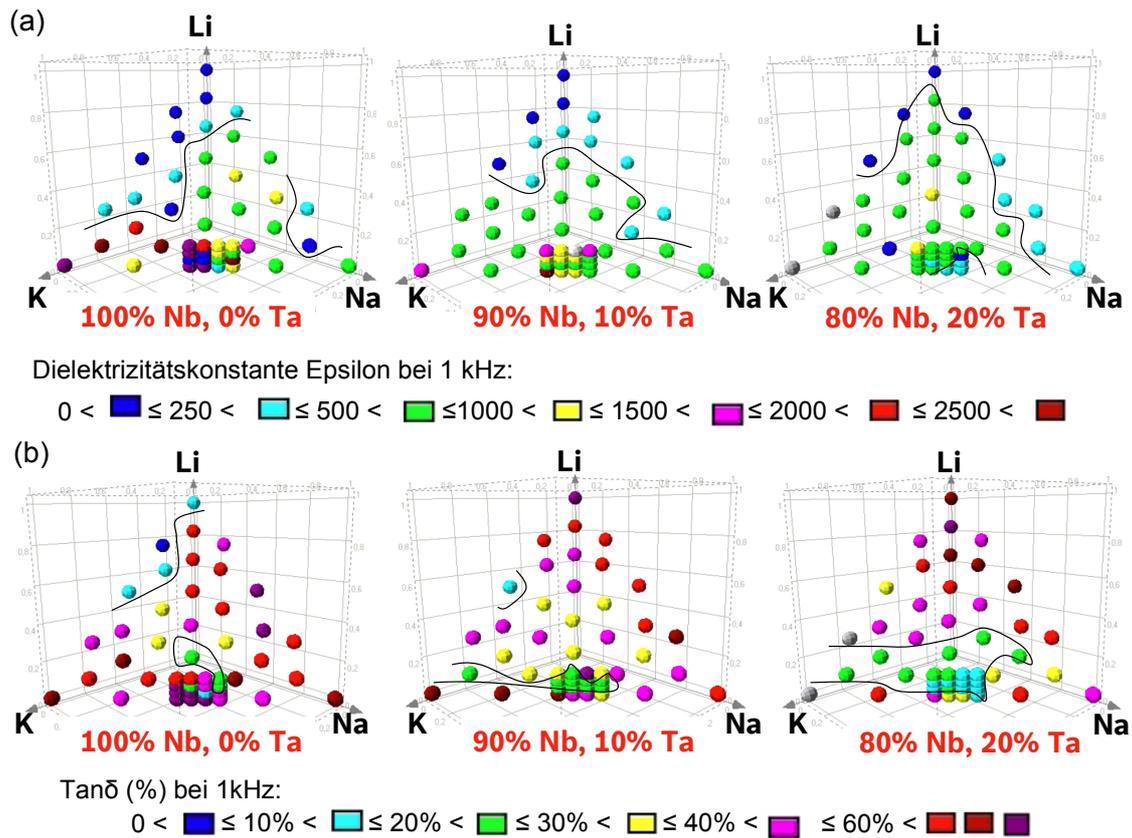
**Abb. 5.5:** Cluster-Aufteilung aus der Ähnlichkeitsprofilanalyse von 74 Röntgendiffraktogrammen über den Bereich  $23^\circ < 2\theta < 31^\circ$  im ternären System  $\text{KMO}_3\text{-NaMO}_3\text{-LiMO}_3$ , mit  $\text{M}=(\text{Nb})$  und  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$ .

### 5.2.3. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften

- *Kleinsignal-Charakterisierung*

Abbildung 5.6 stellt beispielhaft die Ergebnisse aus den Kleinsignal-Untersuchungen bei 1kHz für die Ta-haltigen Bibliotheken vor. Wie in Abschnitt 4.5.2.2 waren die Messungen mit starken Leitfähigkeitsphänomenen überlappt, was mit starker Frequenzabhängigkeit und sehr hohen dielektrischen Verlusten  $\tan\delta$  von über 20% verbunden war. In diesen Messbereichen können die Messwerte nicht absolut sondern nur relativ betrachtet werden, um einen groben Vergleich zwischen den Materialien zu haben. Die Materialbibliotheken wurden für einen Ta-Gehalt von 0mol% und 10mol% bei 960°C und für einen Ta-Gehalt von 20mol% bei 1020°C gesintert. Für diesen Sintertemperaturbereich ist das Verdichtungsverhalten der Abb. 5.2 zu entnehmen.

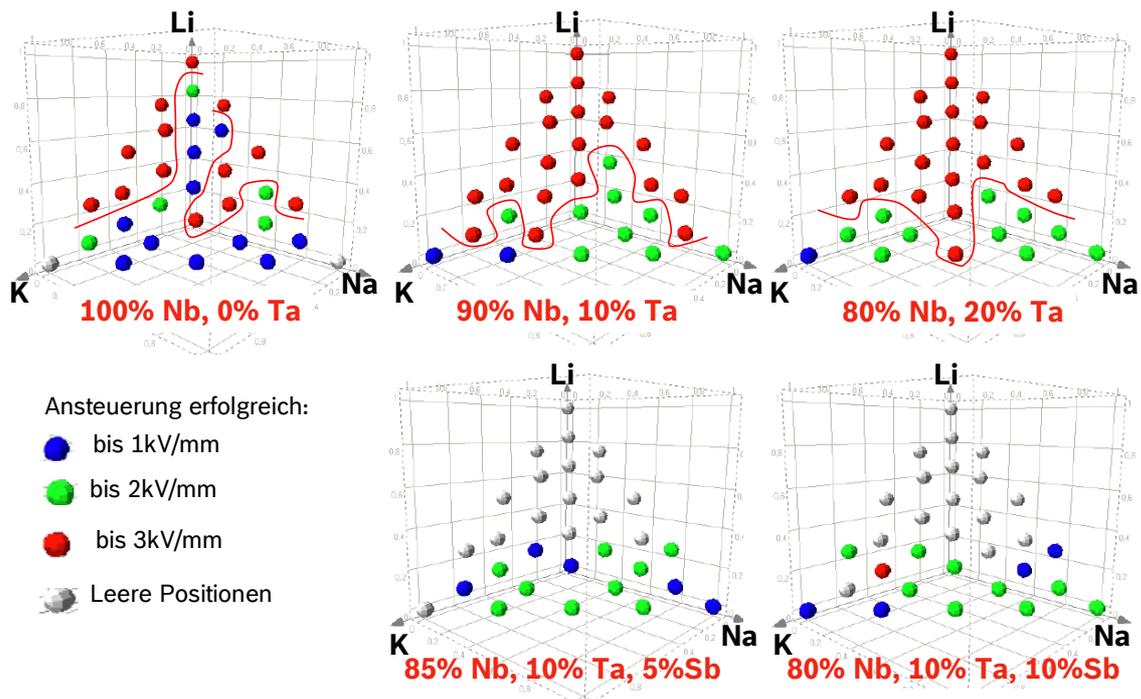
Li-K-reiche Verbindungen und Zusammensetzungen im quasibinären System  $\text{LiMO}_3\text{-NaMO}_3$  mit  $M=(\text{Nb})$ ,  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$  oder  $(\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2})$  weisen tendenziell niedrigere Dielektrizitätskonstanten als die anderen Zusammensetzungen auf (Abb. 5.6-(a), dunkelblaue und hellblaue Bereiche), wobei diese Zusammensetzungen etwas dichter waren als die anderen Verbindungen. Ebenfalls weisen im quasibinären System  $\text{LiMO}_3\text{-KMO}_3$  die Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt  $> 50\%$  niedrige Dielektrizitätskonstanten auf. Mit zunehmendem Ta-Gehalt erweitert sich der Bereich mit Dielektrizitätskonstanten  $> 500$ . Die hohen Werte der Dielektrizitätskonstante für die mit 100%-Nb-Gehalt rot markierten Zusammensetzungen kommen vermutlich von Messfehlern wegen der starken Leitfähigkeit. Diese Zusammensetzungen weisen ebenfalls unzulässig hohe Verlustwinkel auf (Abb.5.6-(b)). Bereiche von  $\tan\delta$  unter 30% wurden für 100%-Nb-Gehalt bei K-Li-reichen Zusammensetzungen und mit zunehmendem Ta-Gehalt in einem breiteren Bereich von Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt zwischen 3mol% und 25mol% gemessen. Die starken Leitfähigkeitsphänomene konnten durch eine Trocknung der Proben im Ofen nicht behoben werden und sind intrinsische Eigenschaften der kombinatorisch hergestellten porösen Proben.



**Abb. 5.6:** Kleinsignal Dielektrizitätskonstante und Verlust  $\tan\delta$  bei 1kHz in Abhängigkeit der Zusammensetzungen.

- *Großsignal-Charakterisierung*

Trotz Kleinsignal-Leitfähigkeit konnten, wie in Abschnitt 4.5.2.2, die Proben unter Großsignalbedingungen angesteuert werden. Abbildung 5.7 zeigt bis zu welchen E-Feldern bis maximal 3kV/mm Proben der Materialbibliotheken, die zwischen 960°C und 1050°C gesintert wurden, erfolgreich gemessen werden konnten. Li-reiche Verbindungen konnten bis zu 3kV/mm ohne Durchschläge gemessen werden. Die Durchschlagfestigkeit nahm mit zunehmendem Ta-Gehalt zu (rot markierte Zusammensetzungen in Abb. 5.7). Die meisten Proben aus reinen Nb-Verbindungen konnten nur bis 1kV/mm ohne Durchschlag gemessen werden. Mit zunehmendem Ta-Gehalt und Ta-Sb-Gehalt konnten Proben mit einem Li-Gehalt <25mol% ohne Durchschlag bis 2kV/mm angesteuert werden. Bei 3kV/mm traten aber für diese Verbindungen Durchschläge auf. Eine Ursache kann an der Porosität der Proben liegen. K-reiche Zusammensetzungen mit über 75mol%-K konnten meist nicht über 1kV/mm angesteuert werden. Die statistische Verteilung der Ergebnisse wurde jeweils an 2 bis 4 Materialbibliotheken geprüft.



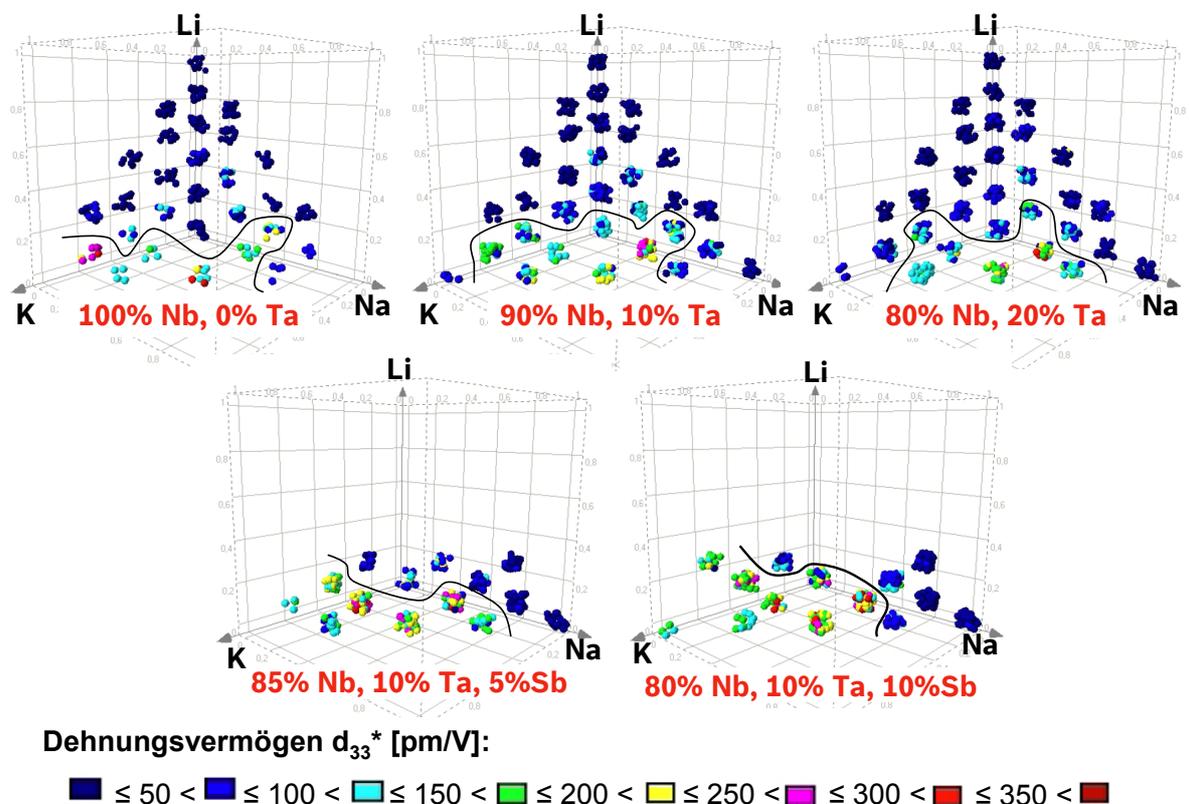
**Abb. 5.7:** Maximale elektrische Felder, die an den kombinatorischen Proben in Abhängigkeit der Zusammensetzungen angelegt werden konnten.

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen Dehnungswerte in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die Höhe der erreichten Dehnung  $d_{33}^*$  ist farbig kodiert, von unter 100pm/V in dunkelblau bis über 250pm/V in rosa und rot. Betrachtet wurden alle Messungen außer der des ersten Zyklus für eine Ansteuerung von 1kV/mm bis 3kV/mm (siehe Abb.5.7). Für Zusammensetzungen mit 100%-Nb wurden 336 Messwerte analysiert. Für die Zusammensetzungen mit 10%-Ta und 20%-Ta wurden jeweils 596 bzw. 667 Messpunkte ermittelt. Für die Sb-haltigen Proben wurden jeweils über 450 Messwerte evaluiert. Durch den Farbkontrast wurden Bereiche mit Dehnungswerten über 200pm/V identifiziert und markiert. Es handelt sich um Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt unter 25mol% und insbesondere unter 9mol%. Die Li-reichen Verbindungen zeigen zwar im Vergleich zu den Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt unter 9mol% eine höhere Sinterdichte und höhere Durchschlagfestigkeit bis 3kV/mm, aber die Dehnungswerte bleiben im Vergleich dazu niedriger.

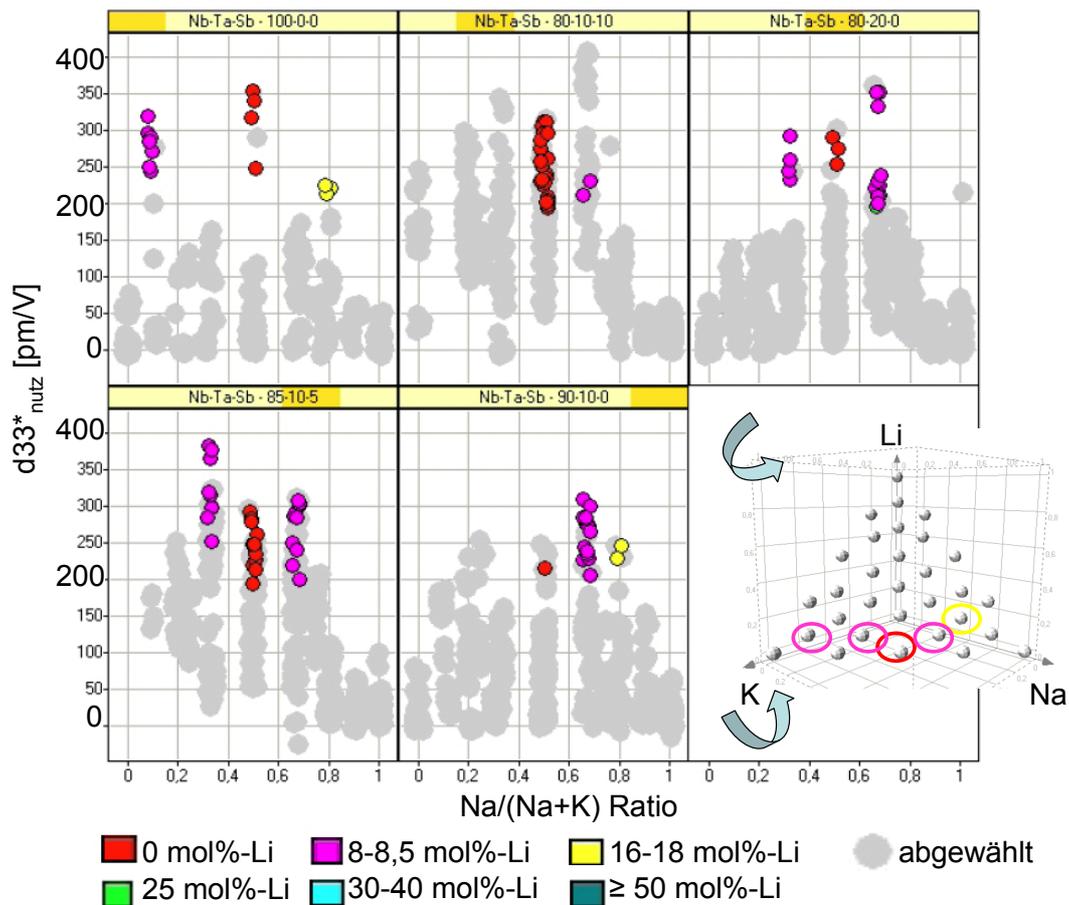
Um die vielversprechenden Bereiche von Zusammensetzungen einzuschränken wurden die  $d_{33}^*$ -Ergebnisse in Abhängigkeit des Li-Gehaltes, des K:Na-Verhältnisses und des Nb-Ta-Sb-Gehaltes gefiltert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.9 dargestellt. Selektiert wurden Messwerte, die sowohl für die positive und als auch für die negative E-Feld-Ansteuerung ähnliche Werte aufweisen und deren  $d_{33}^*$ -Werte über 200pm/V liegen. Dadurch können Fehlinterpretationen wegen starker Asymmetrie der Dehnungskurven vermieden werden. Die abgewählten Messwerte erscheinen grau. Die ausgewählten Messpunkte wurden nach ihrem Li-Gehalt farbig kodiert.

Die Zieldehnung wurde nahezu unabhängig vom Nb-Ta-Sb-Verhältnis für die folgenden Zusammensetzungen erreicht:

- 0%mol-Li, 50:50mol% K:Na-Verhältnis
- 8,3mol%-Li, 33:67mol%- und 67:33mol% K:Na-Verhältnis. Zusätzlich weist die K-reiche Zusammensetzung im ternären System mit 8,3mol%-Li, 100mol%-Nb und 90:10mol% K:Na-Verhältnis hohe Dehnungen auf.
- 16,5mol%-Li und 20:80mol% K:Na-Verhältnis. Die Dehnungseigenschaften waren aber im Vergleich zu den anderen ausgewählten Zusammensetzungen leicht niedriger.



**Abb. 5.8:** Dehnungsvermögen über ein Sinterintervall [960°C-1050°C] in Abhängigkeit von den Zusammensetzungen.



**Abb. 5.9:** Filtern der Zusammensetzungen mit  $d33^* > 200 \text{ pm/V}$ . Zusammensetzungen wurden farbig in Abhängigkeit des Li-Gehaltes geclustert und die Ergebnisse für jedes Nb-Ta-Sb-Verhältnis in Abhängigkeit des Na-Gehaltes dargestellt.

#### 5.2.4. Bewertung der Ergebnisse aus den Orientierungsversuchen

Das Potential der Familie von Zusammensetzungen  $(\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_{1-x-y})(\text{Nb}_{1-w-z}\text{Ta}_w\text{Sb}_z)\text{O}_3$  mit  $0 \leq x, y \leq 1$  und mit  $(w+z) \leq 0,2$  wurde mit der entwickelten CHTE-Methodik mit den Screeningsniveaus I und II untersucht. Die Risiken solcher niedrigen Screeningniveaus bestehen überwiegend in dem nicht optimalen Mischvorgang und in der Reaktionssinterung. Zusätzlich war die Versuchsplanung mit 31 äquidistanten Punkten im ternären K-Na-Li-Basissystem breit ausgewählt, was die Sensitivität des Mappings beeinträchtigen könnte. Die Chancen bestanden aber in einem schnellen Mapping von unterschiedlichen Eigenschaften in einem breiten Bereich von Zusammensetzungen, die unter den gleichen Bedingungen prozessiert und charakterisiert wurden.

Die qualitative Betrachtung der Stabilität und des Sinterverhaltens lieferten wichtige Hinweise über die zu evaluierende Bandbreite von Sinterbedingungen. Während K- und Li-reichen Zusammensetzungen mit 100%-Nb nur bis maximal  $1050^\circ\text{C}$  stabil waren, konnten die Na-reichen oder Ta-reichen Verbindungen über  $1100^\circ\text{C}$  gesintert

werden. Um ein breites Band von Zusammensetzungen gleichzeitig prozessieren, charakterisieren und vergleichen zu können, wurde zunächst ein niedriges Sintertemperaturintervall [960°C-1050°C] ausgewählt. Das bedeutet aber in diesem Fall, dass Bereiche von Zusammensetzungen mit höheren Sintertemperaturen unter eher ungeeigneten Bedingungen prozessiert wurden. Dadurch wäre zu erwarten, dass deren piezoelektrische Eigenschaften durch die Prozessbedingungen im Vergleich zu den erwarteten Eigenschaften verschlechtert sein könnten. Dies sollte bei der gesamten Bewertung des untersuchten Materialssystems berücksichtigt werden. Zusätzlich ist es möglich in einer zweiten Rekursion eingeschränkte Bereiche von Zusammensetzungen mit ähnlichem Sinterverhalten parallel unter angepassten Bedingungen zu prozessieren, um die Bewertung ihres piezoelektrischen Potentials zu verfeinern.

Ein wichtiger Aspekt für die Generierung von Wissen aus den CHTE-Untersuchungen besteht in der Verknüpfung von unterschiedlichen Merkmalen aus unterschiedlichen Screeningsniveaus. Dadurch können Hypothesen oder Korrelationen für breite Zusammensetzungsbereiche abgeleitet werden. Die Temperaturstabilitätsbereiche (Abb. 5.2) konnten zum Beispiel mit den identifizierten Fremdphasenbereichen (Abb. 5.5) korreliert werden. Die Zusammensetzungen, die bei 1050°C schmolzen, enthalten  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  oder eine Mischung aus  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  und  $LiNbO_3$  als Fremdphase. Mit zunehmendem Ta-Gehalt verbesserte sich im gesamten ternären System die Stabilität der Materialien, die Sintertemperatur stieg, die Materialien waren weniger leitfähig und konnten bis 3kV/mm ohne Durchschlag angesteuert werden. In wie weit und unter welchen Mechanismen das Tantal eine Wirkung auf die Fremdphasenbildung oder auf die Gefügeausbildung mit weiteren Konsequenzen für die elektromechanischen Eigenschaften hat, bleibt unter dem Modell der „Blackbox“ zuerst offen. Interessant wäre, ähnlich wie in Abb. 5.5, eine Erweiterung von Röntgenexperimenten mit der Untersuchung der Phasenbildung mit zunehmendem Ta-Gehalt und bei unterschiedlichen Sintertemperaturen. Die Phasenbildungsverläufe zeigen zunächst zwischen den beiden ternären Systemen mit 100mol%-Nb und 90:10mol% Nb:Ta-Verhältnis bei 960°C gesintert keine wesentlichen Unterschiede (Abb.5.4 und Abb.5.5).

Folgende Beobachtungen wurden anhand der kombinatorischen Bibliotheken gemacht und durch Literaturdaten bestätigt. Es zeigte sich, dass die kombinatorischen Orientierungsversuche mit der entwickelten CHTE-Methodik ein realitätstreues Bild des Multikomponentensystems wiedergeben. Ein Vorteil der CHTE-Methodik im Vergleich zur konventionellen Vorgehensweise besteht im systematischen Screening und der Kartografierung solcher Merkmale über ein breites Materialsystem.

- Ein erhöhter Li-Gehalt erniedrigt die Sintertemperatur. Dies wurde in [Kak05], [Guo04a], [Hol05] für die Zudotierung von  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  und in [Chu03] für die Zudotierung von  $KNbO_3$  gezeigt. Dieses Phänomen ist nahezu unabhängig vom K:Na-Verhältnis.
- Ein erhöhter Ta-Gehalt erhöht die Sintertemperatur und stabilisiert die Zusammensetzung. Die Wirkung ist deutlich bei K-reichen Verbindungen zu merken. Diese Wirkung wurde an modifizierten Zusammensetzungen nah an der MPB-Zusammensetzung  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  in [Hol05], [Sai06], [Lin07b] festgestellt.

- Lithium kann bis  $\sim 9\text{mol}\%$  ohne Fremdphasenbildung in die Perowskitstruktur eingebaut werden. Diese Grenze ist nahezu unabhängig vom K:Na-Verhältnis. Bei Mengen über  $10\text{mol}\%$ -Li erscheinen  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , oder beide als Fremdphasen.  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  scheint bevorzugt bei K-reichen Verbindungen mit  $100\%$ -Nb zu erscheinen. Die Anwesenheit dieser Fremdphasen wurde ebenfalls in konventionell aufbereiteten Proben in [Chu03], [Guo04a] und [Kak05] bestätigt, und ist nicht durch die Reaktionssinterung verursacht worden.

Die Profil-Analyse der Röntgendiffraktogramme im quasiquaternären System K-Na-Li-M mit  $M=(\text{Nb})$  oder  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$  ergab im  $\text{KMO}_3\text{-NaMO}_3$  die Positionen der zwei MPBs gemäß [Jaf71] bei  $52,7\text{mol}\%$  und  $83\text{mol}\%$   $\text{NaNbO}_3$ . Die Clusteraufteilung ergab einen nahezu vertikalen Verlauf der MPBs bis  $\sim 30\text{-}50\text{mol}\%$ - $\text{LiMO}_3$ , wobei die genaue Ermittlung des Verlaufes eine dichtere Anzahl an Punkten und die Betrachtung unterschiedlicher Sintertemperaturen benötigt. Die prognostizierte Krümmung der MPB von [Kus06] oder die hypothetische Lage einer MPB in [Pri05] konnten nicht bestätigt werden.

Trotz verminderter Qualität der kombinatorischen Proben und trotz des breiten Netzes der Versuchsplanung war es möglich, Bereiche mit ausgeprägten Dehnungseigenschaften zu identifizieren. Die Lage dieser Bereiche scheint zunächst unabhängig vom Nb-Ta-Sb-Verhältnis zu sein. Eine Zusammensetzung liegt wie aus dem binären KNN-System bekannt [Jaf71] bei der MPB bei  $0\text{mol}\%$ -Li und  $50:50\text{mol}\%$  K:Na-Verhältnis. Weiterhin wurden zwei Zusammensetzungen um die MPB bei einem Li-Gehalt von  $8,3\text{mol}\%$  bei K:Na-Verhältnissen von  $67:33\text{mol}\%$  und  $33:67\text{mol}\%$  identifiziert. Im Stand der Technik wurden unter anderem in [Non03], [Sai04], [Hol05], [Sai06], [Lin07a] vielversprechende Zusammensetzungen ebenfalls in diesem Bereich identifiziert. Eine Zusammensetzung wurde mit  $16,5\text{mol}\%$ -Li-Gehalt und  $20:80\text{mol}\%$  K:Na-Verhältnis mit Dehnungswerten  $\sim 200\text{pm/V}$  identifiziert. Interessanterweise liegt diese Zusammensetzung nah an der zweiten MPB des KNN-Systems bei einem Na-Gehalt von  $\sim 83\text{mol}\%$ . Diese Zusammensetzung wurde in Materialbibliotheken mit  $0$  und  $10\text{mol}\%$ -Ta identifiziert. Das Dehnungspotential dieser Zusammensetzung erscheint im Vergleich zu den drei obengenannten Zusammensetzungen aber niedriger. Hohe  $d_{33}^*$ -Werte wurde auch für eine K-reiche Zusammensetzung im ternären System mit  $8,3\text{mol}\%$ -Li,  $90:10\text{mol}\%$  K:Na-Verhältnis und  $100\text{mol}\%$ -Nb gemessen. Diese Werte wurden mit den Ta- und Sb-dotierten Zusammensetzungen nicht bestätigt. Nachteile von K-reichen Verbindungen mit  $100\text{mol}\%$ -Nb bestehen in der Schwierigkeit der Synthese und in der schlechteren thermischen Stabilität der Materialproben.

Li-reiche Verbindungen zeigen unabhängig vom Nb-Ta-Sb-Verhältnis im untersuchten Bereich im Vergleich zu den Zusammensetzungen mit weniger als  $17\text{mol}\%$ -Li niedrigere Dehnungswerte von unter  $100\text{pm/V}$ , obwohl das Verdichtungsverhalten besser war und obwohl die Proben bis  $3\text{kV/mm}$  ohne Durchschläge gemessen werden konnten. Im Gegensatz dazu zeigten die eher poröser Proben mit einem Li-Gehalt  $< 17\text{mol}\%$  höhere Dehnungswerte von  $> 150\text{pm/V}$ . Die Dehnungswerte steigen normalerweise mit erhöhter Sinterdichte (Tab. 4.1, Tab. 4.2, Abb.4.29). Dadurch ist es zu erwarten, dass Li-reiche Zusammensetzungen mit mehr als  $20\text{mol}\%$ -Li für aktorische Anwendungen mit hoher Dehnung ungeeignet sind.

Aus den kombinatorischen Orientierungsversuchen konnte ein Bereich von Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt  $< 16\text{mol}\%$  und detaillierter betrachtet  $< 9\text{mol}\%$  mit einem K:Na-Verhältnis zwischen  $67:33\text{mol}\%$  und  $33:67\text{mol}\%$  mit hohen Dehnungswerten identifiziert werden. Die Aussagekraft der CHTE-Methodik für Orientierungsversuche wurde trotz minderwertiger Probenqualität, kombinatorischer Schnellmischung und Reaktionssinterung gewährleistet.

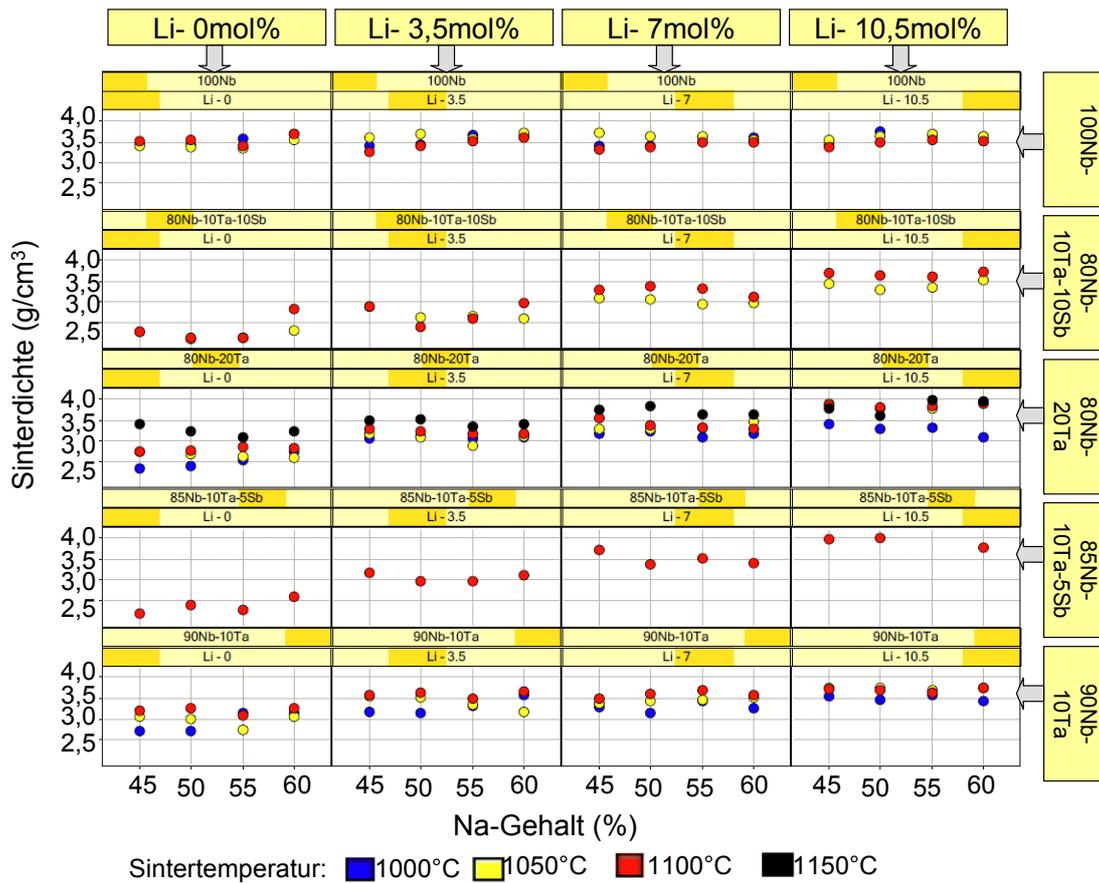
Im nächsten Abschnitt werden fokussierte Untersuchungen an dem identifizierten Bereich durchgeführt.

### 5.3. Untersuchungen an Fokusbibliotheken

#### 5.3.1 Sinterverhalten und Stabilität

Die Fokusbibliotheken bestehen aus 16 äquidistanten Punkten mit einem Na-Gehalt von  $45\text{mol}\%$ ,  $50\text{mol}\%$ ,  $55\text{mol}\%$  und  $60\text{mol}\%$  und einem Li-Gehalt von  $0\text{mol}\%$ ,  $3,5\text{mol}\%$ ,  $7\text{mol}\%$  und  $10,5\text{mol}\%$ . In den Materialbibliotheken wurde das Niob durch Ta-Dotierung und durch Ta-Sb-Kodotierung bis zu einem Gesamtgehalt von  $20\text{mol}\%$  substituiert. Die Materialbibliotheken wurden bei Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  und  $1150^\circ\text{C}$  reaktionsgesintert. Der Sintertemperaturbereich sowie das Verdichtungsverhalten der Fokusbibliotheken sind in Abb. 5.2 und 5.3 mit den Ergebnissen aus den Orientierungsversuchen abgebildet. Die Sintertemperatur steigt mit zunehmendem Ta-Gehalt und mit sinkendem Li-Gehalt. Die Materialbibliotheken mit  $100\text{mol}\%$ -Nb sowie die Sb-haltigen Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt von  $7\text{mol}\%$  und  $10,5\text{mol}\%$  konnten bei  $1150^\circ\text{C}$  nicht ohne Aufschmelzungen oder starke Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial gesintert werden.

Abbildung 5.10 zeigt an ausgewählten Materialbibliotheken die gemessenen geometrischen Dichten in Abhängigkeit des Li-Gehaltes, der B-Platz Substitution, des Na-Gehaltes und der Sintertemperatur. Es gibt keinen wesentlichen Unterschied in der Sinterdichte in Abhängigkeit des Na-Gehaltes innerhalb einer Materialbibliothek für einen spezifischen Li-Gehalt. Die Sinterdichten variieren zwischen  $2,1$  und  $4,0\text{g}/\text{cm}^3$ , was maximal einer Dichte von  $80\%$  der theoretischen Dichte entspricht. Ursachen für diese niedrigen Sinterdichten können in der Reaktionssinterung und in der unzureichenden Mischqualität des kombinatorischen Mischprozesses liegen. Eine Verbesserung der Sinterdichten der Zusammensetzungen durch Erhöhung der Sintertemperatur war wegen Abdampfung, Aufschmelzungen, oder Wechselwirkungen des KNN-Materials mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial nicht möglich. Für die Materialbibliotheken mit  $100\text{mol}\%$ -Nb ist kaum ein Unterschied in der Dichte in Abhängigkeit der Sintertemperatur und des Li-Gehaltes zu sehen. Für die anderen Materialbibliotheken mit Ta- und Ta-Sb-Substitutionen auf dem B-Platz des Perowskites ist eine Erhöhung der Dichte mit zunehmender Sintertemperatur und zunehmendem Li-Gehalt zu beobachten.



**Abb. 5.10:** Geometrische Sinterdichten der Fokusbibliotheken in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

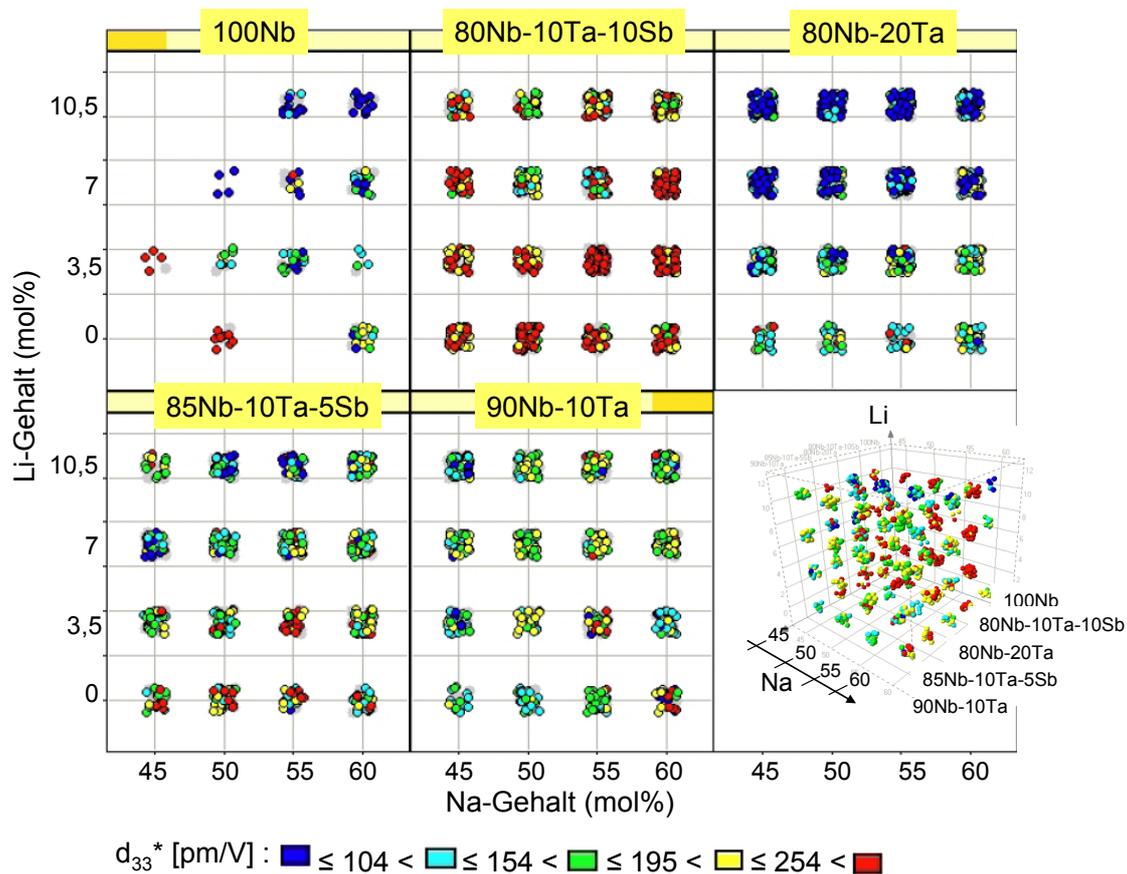
### 5.3.2. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften

Kleinsignal-Messungen an den Fokus-Materialbibliotheken lieferten starke frequenzabhängige Messwerte mit hohen dielektrischen Verlusten von über 20%, wie in Abbildung 5.6 gezeigt. Diese Messungen sind nicht aussagekräftig und weisen auf Leitfähigkeitseffekte hin. Dadurch ist keine quantitative Aussage möglich. Tendenziell zeigten die Proben mit zunehmendem Ta-Gehalt niedrigere dielektrische Verluste.

Trotz hoher Porosität und Leitfähigkeitseffekten war es allerdings möglich, wie für die Proben aus den Orientierungsversuchen, die Fokus-Bibliotheken unter Großsignalbedingungen zwischen 1kV/mm und 3kV/mm anzusteuern und bipolare Dehnungskurven aufzuzeichnen. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines sekundären und tertiären Charakterisierungsscreening-Niveaus ausgewertet, wie in Abb. 4.19 und Abschnitt 4.3.4.4. erklärt. Mindestens zwei Materialbibliotheken für jede B-Platz-Substitution und jede Sintertemperatur wurden gemessen. Die Werte des ersten Zyklus jeder Messung wurden ausgeschlossen, um Fehlinterpretation wegen möglicher Polungseffekte auszuschließen.

Abbildung 5.11 zeigt das Dehnungspotential  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  der Fokusbibliotheken bei 2kV/mm in Abhängigkeit des Na-Gehaltes, des Li-Gehaltes und der B-Platz-Substitution und für Sintertemperaturen zwischen 1000°C und 1150°C. Die Werte

$d_{33}^*_{\text{nutz}}$  wurden farbig geclustert. Die gelb und rot markierten Messpunkte weisen einen  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$ -Wert  $> 195\text{pm/V}$  bzw.  $254\text{pm/V}$  auf. Die besten Dehnungseigenschaften wurden bei den Materialbibliotheken mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 80-10-10mol% erreicht und für Sintertemperaturen zwischen  $1050^\circ\text{C}$  und  $1150^\circ\text{C}$ . Weiterhin konnten  $d_{33}^*$ -Werte über  $200\text{pm/V}$  für Zusammensetzungen mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 85-10-5mol% und mit einem Li-Gehalt unter 7mol% erreicht werden, obwohl diese Zusammensetzungen im Vergleich zu denen mit 10,5mol%-Li niedrigere Sinterdichten aufwiesen. Die Materialbibliotheken ohne Antimon mit 10mol%-Ta und 20mol%-Ta zeigen im Vergleich zu den Sb-haltigen Materialbibliotheken niedrigere Dehnungswerte. In Materialbibliotheken mit 20mol%-Ta zeigen die Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt über 7mol% niedrigere  $d_{33}^*$ -Werte als die mit einem Li-Gehalt von 0mol% oder 3,5mol%. In Materialbibliotheken mit 100mol%-Nb traten oft ab  $1\text{kV/mm}$  Durchschläge auf und es war nicht möglich, das Material weiter zu charakterisieren. Es zeigt, dass die Substitution mit Ta- und Ta-Sb die Stabilität des KNN-Materials erhöht.



**Abb. 5.11:** Visualisierung des Dehnungsvermögens  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  der Fokusbibliotheken gesintert zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1150^\circ\text{C}$  und bei  $2\text{kV/mm}$  gemessen.

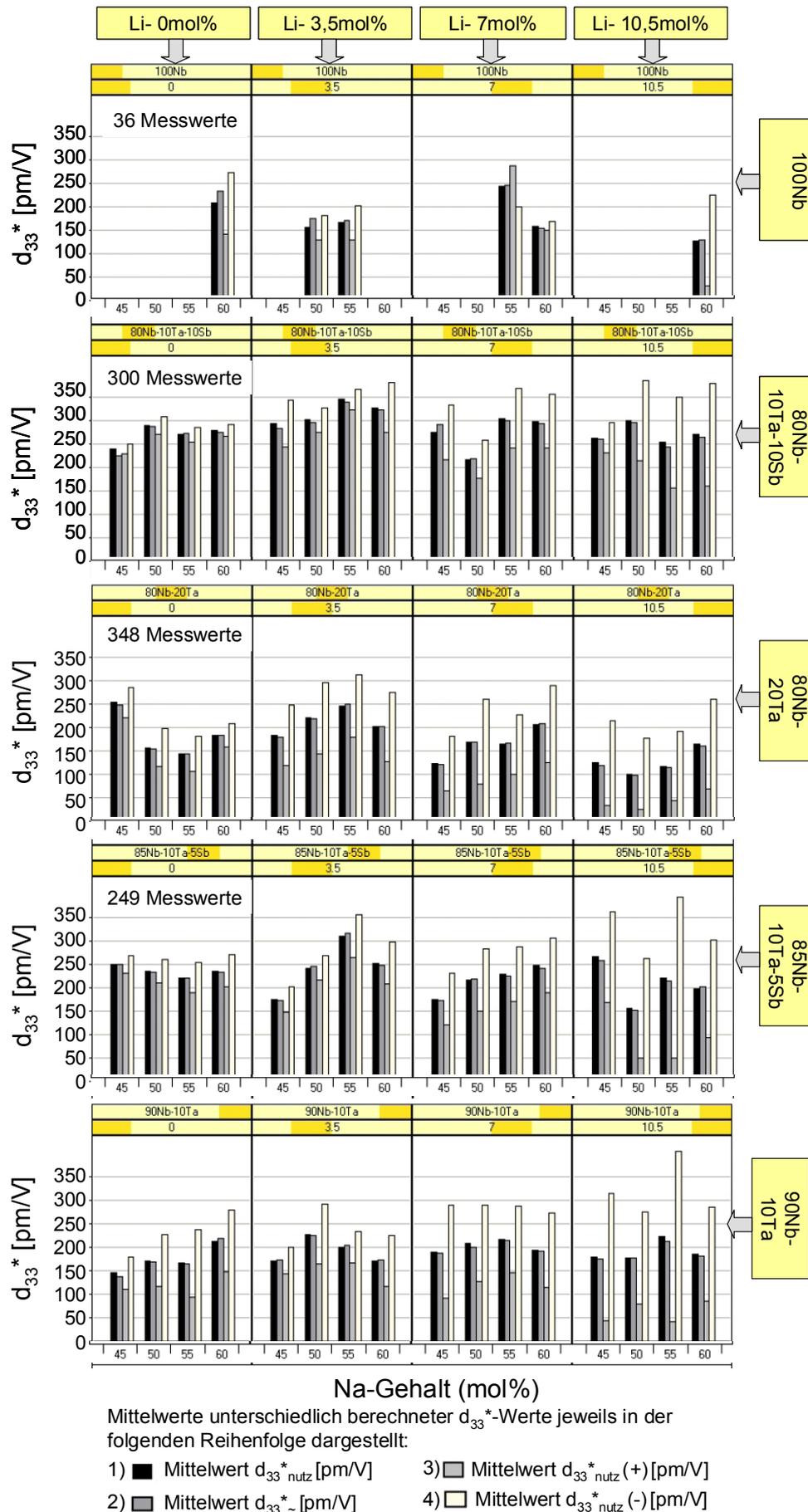
Für alle Materialbibliotheken der kombinatorischen Hochdurchsatz-Fokusuntersuchungen konnten aus der Visualisierung der Ergebnisse mit Spotfire® zuerst keine Zusammenhänge zwischen dem Na-Gehalt, der Sintertemperatur und den  $d_{33}^*$ -Werten abgeleitet werden.

Um diese Beobachtungen zu quantifizieren wurden Mittelwerte von unterschiedlich berechneten Dehnungskoeffizienten  $d_{33}^*$  in Abhängigkeit des Li-Gehaltes, des Nb-Ta-

Sb-Verhältnisses und des Na-Gehaltes berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.12 dargestellt. Ziel ist es, mögliche Messfehler aufgrund einer Asymmetrie in den Schmetterlingskurven oder einer Instabilität im Prüfstand zu erkennen und daraus resultierend Fehlinterpretation zu vermeiden. Dafür wurden  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  und  $d_{33}^*_{\sim}$  betrachtet, die jeweils für eine Periode aus den  $d_{33}^*$ -Werten aus der positiven (+) und aus der negativen (-) Hälfte der bipolaren Kurve gemittelt wurden (Tab.4.8). Wenn  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  und  $d_{33}^*_{\sim}$  gleiche Werte haben, bedeutet es, dass keine remanente Dehnung oder kein Drift in den Messungen vorhanden ist. Außerdem wurden in den Diagrammen in Abb. 5.12  $d_{33}^*_{\text{nutz}(+)}$  und  $d_{33}^*_{\text{nutz}(-)}$  (Tab. 4.8) ebenso betrachtet. Wenn sie gleiche Werte aufweisen, bedeutet es, dass die Dehnungskurven symmetrisch sind. Für jedes Nb-Ta-Sb-Verhältnis ist in Abb. 5.12 die Anzahl der betrachteten Messpunkte gegeben. Für alle Zusammensetzungen der Materialbibliotheken sind die Werte von  $d_{33}^*_{\text{nutz}}$  und  $d_{33}^*_{\sim}$  ähnlich. Es bedeutet, dass die Materialien auspolarisiert sind und keine Drift aufgrund der Messbedingungen oder aufgrund der Qualität der Proben aufgetreten ist. Für viele Zusammensetzungen der Materialbibliotheken und insbesondere für die mit einem Li-Gehalt von 7mol% und 10,5mol% ist aber ein starker Unterschied zwischen den Werten von  $d_{33}^*_{\text{nutz}(+)}$  und  $d_{33}^*_{\text{nutz}(-)}$  festzustellen. Dadurch sind die Dehnungskurven mit starker Asymmetrie behaftet. Ursachen - wie in 4.3.4.2 erläutert - können entweder in Defekten in der Keramik oder in Verwölbungen der Probe während der Ansteuerung liegen. Diese Asymmetrie ist für Proben mit einem Li-Gehalt von 7 und 10,5mol% besonders ausgeprägt, obwohl diese Proben im Vergleich zu den anderen Zusammensetzungen eine bessere Sinterdichte aufweisen (Abb. 5.10). Diese Asymmetrie blieb ebenfalls für Messungen mit einem 1-Punkt Auflegesystem erhalten (Abschnitt 4.3.4.2). Darauf begründet sich die Hypothese, dass die Ursache dieser Asymmetrie nicht nur messtechnisch bedingt sein kann, sondern auch materialabhängig ist. Als Konsequenz können nur relative Aussagen über das Dehnungsvermögen der untersuchten Zusammensetzungen nach Vergleich der unterschiedlichen  $d_{33}^*$ -Werten erfolgen.

Die höchsten Dehnungseigenschaften wurden für eine Zusammensetzung mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 80-10-10mol%, einem Li-Gehalt von 3,5mol% und einem Na-Gehalt von 55mol% erreicht. Diese Zusammensetzung weist aber nicht die beste Sinterdichte auf, was auf das Potential der Zusammensetzung hinweist. Die weiteren Zusammensetzungen mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 80-10-10mol% zeigten alle sehr gute Dehnungseigenschaften. Weiterhin zeigten die Zusammensetzung mit einem Nb-Ta-Sb-Verhältnis von 85-10-5mol%, einem Li-Gehalt von 3,5mol% und einem Na-Gehalt von 55mol%  $d_{33}^*$ -Werte von  $\sim 300\text{pm/V}$ . In Ta-substituierten Zusammensetzungen wurden die besten Dehnungswerte bei 20mol%-Ta, 3,5mol%-Li und 55mol%-Na erreicht. Die 100mol%-Nb-haltigen Zusammensetzungen wiesen sehr oft Durchschläge auf und einige davon waren bei 2kV/mm messbar. Es waren in den meisten Fällen, unabhängig vom Li-Gehalt, die Verbindungen mit 55mol%- und 60mol%-Na.

Aus den Messergebnissen war es nicht möglich, eine eindeutige Abhängigkeit der Dehnungseigenschaften vom Na- und Li-Gehalt abzuleiten. Eine Ursache könnte auf die unzureichende Qualität der Materialproben aus dem Synthese-Screening II zurückgeführt werden.



**Abb. 5.12:** Dehnungsvermögen  $d_{33}^*$  der Fokusbibliotheken in Abhängigkeit des Na-Gehaltes, Li-Gehaltes und Nb-Ta-Sb-Verhältnisses.

### 5.3.3. Bewertung der Ergebnisse aus den Fokusbibliotheken

Aus dem Synthese-Screening II war es möglich, stabile Materialbibliotheken herzustellen. Diese Materialbibliotheken wiesen aber kein bzw. ein schlechtes Verdichtungsverhalten mit einer Sinterdichte von 40% bis 80% der theoretischen Dichte auf. Die Ursachen liegen in der Reaktionsinterung und in der Qualität der kombinatorischen Hochdurchsatz-Mischung, welche Einschränkungen des Synthese-Screenings II bildet. Durch Anpassung der Sinterbedingungen konnten keine Verbesserung der Sinterdichte ohne negative Wirkungen wie Aufschmelzungen oder Reaktion mit dem Trägermaterial erzielt werden. Eine bessere Probenqualität kann nur durch ein zeitintensiveres Synthese-Screening III mit einem Kalzinationsschritt erfolgen.

Trotz minderwertiger Qualität der Materialproben konnte das Dehnungsverhalten der Materialbibliotheken bis zu 3kV/mm gemessen werden. Ein Dehnungspotential von über 200pm/V in einem Bereich von Zusammensetzungen mit einem Na-Gehalt zwischen 45mol% und 60mol%, einem Li-Gehalt zwischen 0mol% bis 10,5mol% und für Nb-Ta-Sb-Verhältnisse von 100-0-0mol%, 90-10-0mol%, 80-20-0mol%, 85-10-5mol%, 80-10-10mol% wurde nachgewiesen (Abb. 5.11., Abb. 5.12). Dadurch wurden die Ergebnisse aus den Orientierungsversuchen (Abb. 5.9) bestätigt und eingegrenzt.

Folgende Beobachtungen wurden anhand der kombinatorischen Fokusbibliotheken gemacht:

- die Zugabe von Ta und Ta-Sb bis zum untersuchten Gesamtgehalt von 20mol% verbessert die Stabilität und die Dehnungswerte der Zusammensetzungen nahezu unabhängig vom Na- und Li-Gehalt. Die Verbesserung der KNN-Dehnungseigenschaften durch Ta und Sb wurden ebenfalls in [Hol05] und [Lin07b] beschrieben.
- Weiterhin wurde, wie schon aus den Orientierungsversuchen beobachtet, festgestellt, dass die Sintertemperatur mit Li-Zugabe sinkt und mit Ta-Zugabe steigt. [Hol05], [Sai06] [Lin07b].
- Besonders stark auf die Dehnungseigenschaften des Materials wirkte sich die Zugabe von Tantal und Antimon aus. Die besten Dehnungseigenschaften aus den untersuchten Rezepturen wurden bei einem Sb-Gehalt von 5mol% und vor allem von 10mol% mit zusätzlich 10mol%-Ta erreicht. In der Literatur wurden ebenfalls in ähnlichen Zusammensetzungen die besten Dehnungseigenschaften mit einem Sb-Gehalt zwischen 4 und 8mol% erreicht [Zan06],[Zha06],[Wan06], [Min07], [Lin07b]. Aus den Untersuchungen mit den Fokusbibliotheken war es trotz minderwertiger Qualität der Proben möglich, diese Tendenz zu erkennen.
- Aus den Versuchen mit reiner Ta-Substitution (10mol% und 20mol%) wurden die besten Dehnungswerte bei 20mol%-Ta und 3,5mol%Li erreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden in [Hol05], [Sai06], [Lin07a] erzielt. Hier konnte auch diese Tendenzen in den Fokusbibliotheken wiedergefunden werden.
- Die besten Dehnungswerte innerhalb eines definierten Nb-Ta-Sb-Verhältnisses wurden für einen Li-Gehalt zwischen 0mol% und 7mol% nahezu unabhängig vom Na-Gehalt erreicht. Für 10,5mol%-Li waren die Eigenschaften leicht verschlechtert,

obwohl die Sinterdichten am besten waren. Dies deutet auf das Potential von Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt unter 10,5mol% hin. Tatsächlich wurden in mehreren Veröffentlichungen in naheliegenden Zusammensetzungen die besten Eigenschaften bei einem Li-Gehalt zwischen 3 und 7mol% abhängig vom Ta-Gehalt gemessen. Diese Tendenz war in den Fokusbibliotheken erkennbar. Eine quantitative Aussage über den Einfluss der K:Na-Verhältnisses anhand der Fokusbibliotheken bleibt wegen der Streuung der Ergebnisse schwierig. Diese Unschärfe in der Auswertung ist eine Einschränkung der kombinatorischen Versuche aus dem Synthese-Screening II.

Aus den Fokusuntersuchungen wurde ein Bereich von vielversprechenden Zusammensetzungen mit einem Sb-Gehalt zwischen 5mol% und 10mol%, einem Na-Gehalt zwischen 50mol% und 60mol% und einem Li-Gehalt von ~3,5mol% identifiziert. Im Rahmen von Optimierungsversuchen werden die Wirkung von Li und Ta auf Zusammensetzungen mit einem festen Sb-Gehalt von 7mol% und 10mol% evaluiert.

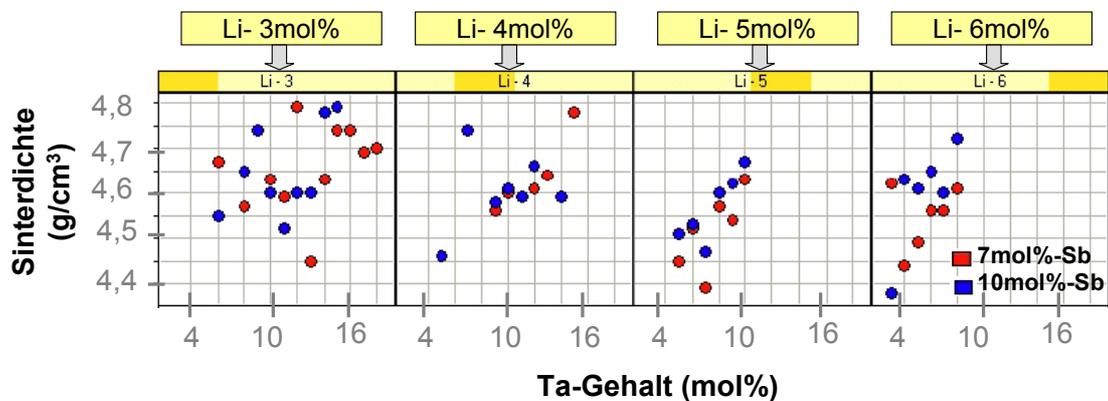
## 5.4. Optimierungsversuche

Es wurde eine Variation der Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{1-0,53-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z]\text{O}_3$  mit einem Sb-Gehalt von 7mol% und 10mol% untersucht. Der Na-Gehalt wurde für diese Arbeit auf 53mol% fixiert, während der K-Gehalt mit zunehmendem Li-Gehalt angepasst wurde, damit die Einwaage auf dem A-Platz stöchiometrisch bleibt. Die besten Eigenschaften wurden aus den untersuchten Zusammensetzungen entweder mit 50mol%-Na oder 55mol%-Na erreicht. Zusätzlich befindet sich laut [Jaf71] die Lage der MPB im binären KNN-System bei 52,7mol%-Na. Deswegen wurde 0,53mol%-Na für die Optimierungsversuche ausgewählt. Der Li-Gehalt wurde zwischen 3 und 6mol% variiert. In diesem Bereich zeigen die Zusammensetzungen eine verbesserte Stabilität, gutes Verdichtungsverhalten, sowie hohe Dehnungswerte. Der Tantal-Gehalt wurde zwischen 3mol% und 18mol% variiert. Der gesamte durch Sb und Ta auf dem B-Platz substituierte Niob-Gehalt beträgt zwischen 10mol% und 25mol%. Die Materialbibliotheken wurden aus einem Synthese-Screening III mit einem Kalzinationsschritt bei 850°C mit 5 Stunden Haltezeit hergestellt.

### 5.4. 1 Sinterverhalten

Die Sintertemperatur der KNN-Zusammensetzungen sinkt mit zunehmendem Li-Gehalt und steigt mit zunehmendem Ta-Gehalt, wie aus den Orientierungs- und Fokusversuchen beobachtet und entsprechend der in der Literatur veröffentlicht wurde (Abschnitt 2.4.2). Die Proben mit 3 und 4mol%-Li wurden bei 1125°C und 1135°C abhängig vom Ta-Gehalt gesintert. Die Proben mit 5 und 6mol%-Li wurden bei 1115°C und 1125°C gesintert. Abbildung 5.13 zeigt die geometrische Sinterdichte der untersuchten Zusammensetzungen in Abhängigkeit des Li-, Ta-, und Sb-Gehaltes. Für jede Zusammensetzung wurden die am besten verdichteten Proben gemessen. Im

Vergleich zu den reaktionsgesinterten Proben des Synthese-Screenings I und II weisen die Proben aus den Optimierungsversuchen sehr hohe Sinterdichten auf. Dabei wurden Sinterdichten zwischen  $4,3\text{g/cm}^3$  und  $4,8\text{g/cm}^3$  erzielt. Eine Steigerung der Sinterdichte mit zunehmendem Ta-Gehalt ist deutlich zu erkennen. Diese Steigerung der Dichte ist hauptsächlich auf die höhere Molarmasse des Ta-Elementes ( $180,95\text{g/mol}$ ) im Vergleich zu Niob ( $92,91\text{g/mol}$ ) zurückzuführen. Die relativen Dichten betragen 93% bis 97% der theoretischen Dichte und sind unter Betrachtung von Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Sinterdichte in der CHTE-Methodik für alle Zusammensetzungen ähnlich. Analoge Beobachtungen wurden in [Lin07a] gemacht, bei denen die Zusammensetzungen  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,96}\text{Li}_{0,04}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$  mit  $y=[0;0,4]$  untersucht wurden. Es wurden relative Dichten zwischen 95% und 97% und Sinterdichten von z.B.  $4,4\text{g/cm}^3$  für  $y=0$  und  $4,85\text{g/cm}^3$  für  $y=0,2$  erreicht. Ein ähnlicher Verlauf ist zwischen den Proben mit 7mol%-Sb festzustellen. Die Proben mit 10mol%-Sb weisen tendenziell eine leicht höhere Sinterdichte als die mit 7mol%-Sb auf (für Zusammensetzungen mit  $>3\text{mol}\%$ -Li). Für einem festen Ta-Gehalt sind die relativen Dichten in Abhängigkeit des Li-Gehaltes (3mol% bis 6mol%) meistens unverändert. Dies wurde ebenfalls in [Lin07a] festgestellt. Mit 5 und 6mol%-Li war die optimale Sinter Temperatur um  $10^\circ\text{C}$  reduziert. Alle Proben der Optimierungsversuche zeigen einen ähnlichen Verdichtungsgrad. Dadurch können in den weiteren Abschnitten die Eigenschaften dieser Zusammensetzungen direkt miteinander verglichen werden, ohne Beeinträchtigung durch einen Dichteunterschied.



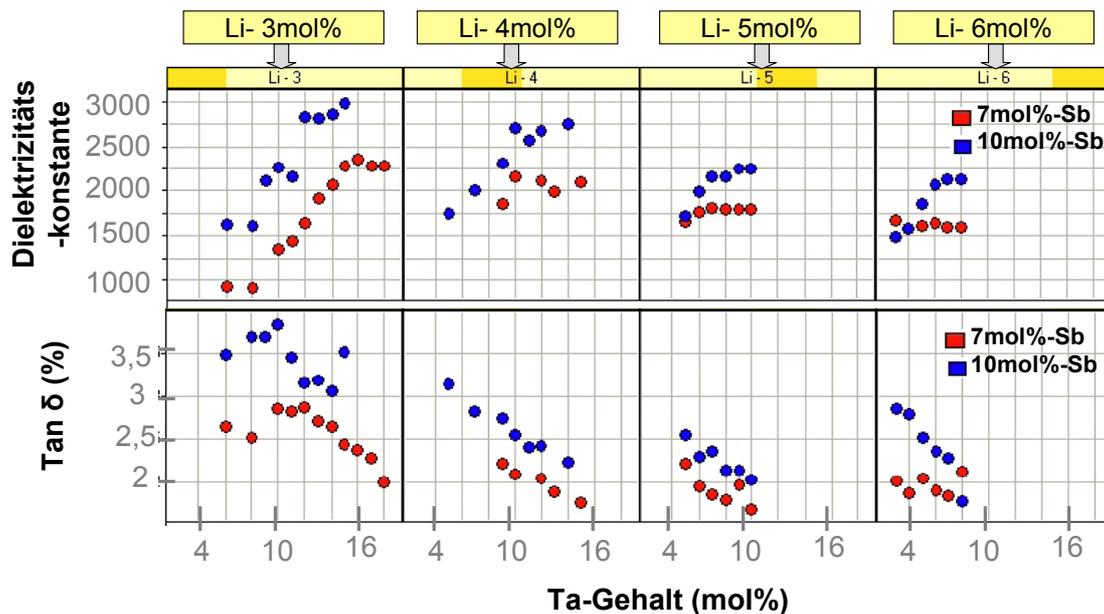
**Abb. 5.13:** Sinterdichten der untersuchten Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{1-0,53-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z]\text{O}_3$  aus dem Synthese-Screening III mit  $\text{Sb}=7\text{mol}\%$  und  $10\text{mol}\%$ .

#### 5.4.2. Elektrische und elektromechanische Eigenschaften

- *Kleinsignal-Charakterisierung*

Die Abbildung 5.14 zeigt die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste  $\tan\delta$  in Abhängigkeit des Li-, Ta-, und Sb-Gehaltes. Jeder Messpunkt stellt einen Mittelwert aus mindestens drei Proben dar. Daraus lassen sich deutlich Tendenzen erkennen. Es sind keine Leitfähigkeitseffekte zu erkennen. Die dielektrischen Verluste

bei 1kHz liegen unter 4%. Die Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb zeigen höhere Dielektrizitätskonstanten und höhere dielektrische Verluste als die Zusammensetzungen mit 7mol%-Sb. Für die beiden Sb-Gehalte steigen die Dielektrizitätskonstanten und die Verluste sinken mit zunehmendem Ta-Gehalt. Für gleiche Ta-Gehalte weisen die Zusammensetzungen mit 5mol%-Li oder 6mol%-Li niedrige  $\tan\delta$  als die Zusammensetzungen mit 3mol%-Li oder 4mol%-Li auf. Mit zunehmendem Ta-Gehalt von 4,5mol% auf 18mol% steigt die Dielektrizitätskonstante deutlich bis zu einem Wert von 3000 für Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb. Mit steigendem Li-Gehalt variiert die Dielektrizitätskonstante mit zunehmendem Ta-Gehalt moderat, insbesondere für die Zusammensetzungen mit 7mol%-Sb.



**Abb. 5.14:** Kleinsignal-Dielektrizitätskonstante und  $\tan\delta$  (%) bei 1kHz bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{1-0,53-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z]\text{O}_3$  mit Sb=7mol% und 10mol%.

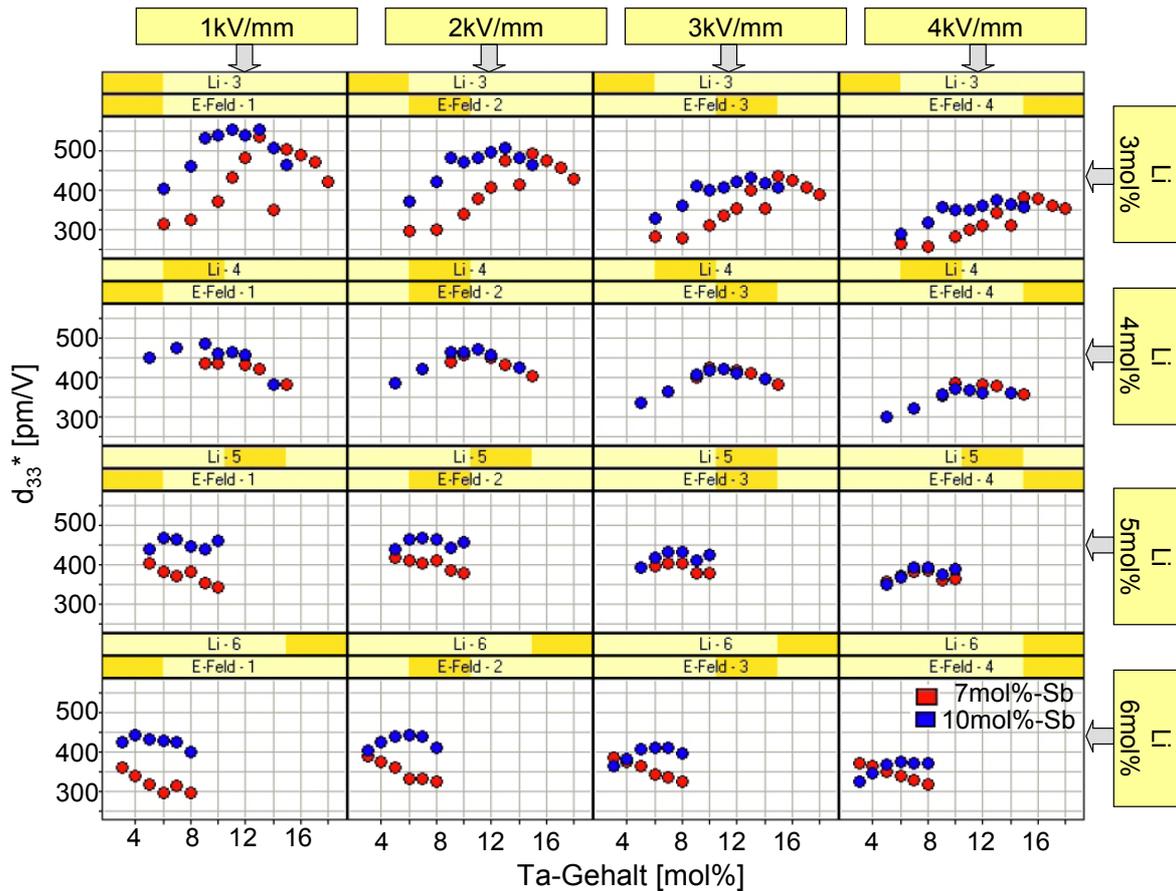
- *Großsignal-Charakterisierung*

Abbildung 5.15 zeigt das Dehnungsvermögen  $d_{33}^*$  der untersuchten Zusammensetzungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des Li- und Ta-Gehaltes, des elektrischen Feldes und des Sb-Gehaltes. Die Proben wurden bei 55°C und 4kV/mm für eine Dauer von 20 Minuten gepolt und anschließend im Charakterisierungsscreening III unipolar gemessen. Die Dehnungswerte liegen zwischen 220pm/V und 555pm/V. Die besten Dehnungswerte mit Werten  $> 450\text{pm/V}$  wurden für ein Li-Gehalt von 3mol% bei 1 und 2 kV/mm, mit einem Ta-Gehalt von 8 bis 15mol% für die Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb erzielt. Für die Zusammensetzungen mit 7mol%-Sb liegen die höchsten Dehnungen bei Ta-Gehalten von 12 bis 17mol%. Dies entspricht einer Nb-Substitution zwischen 18mol% und 25mol%. In den Orientierungsversuchen wurden ebenfalls die besten Dehnungswerte mit einer Ta-Sb-kodotierten Nb-Substitution von 20mol% erreicht (Abb. 5.12).

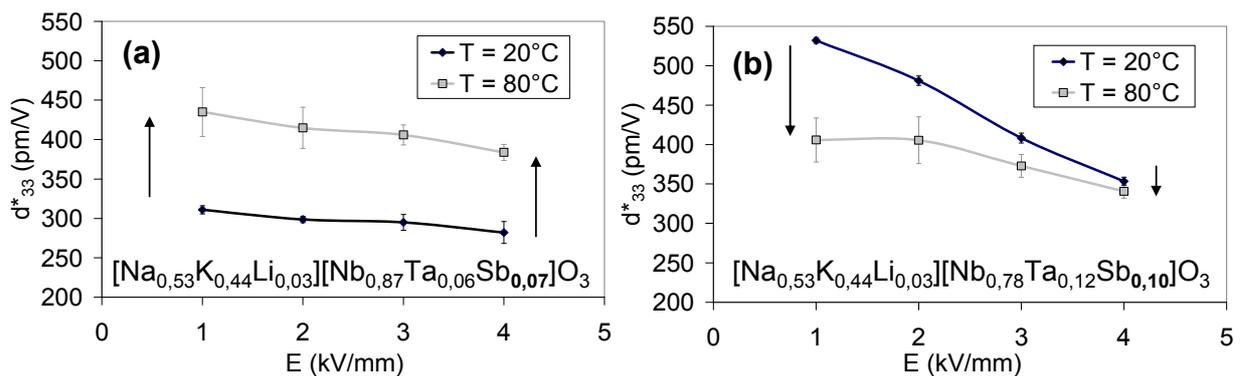
Die  $d_{33}^*$ -Werte sinken mit zunehmenden elektrischen Feldern von 1kV/mm bis 4kV/mm, insbesondere für die Zusammensetzungen mit 3mol%-Li und 4mol%-Li. Die mit 10mol%-Sb dotierten Zusammensetzungen zeigen einen stärkeren Abfall der Dehnungswerte mit zunehmenden elektrischen Feldern als die Zusammensetzungen mit 7mol%-Sb. Im Gegensatz dazu zeigen die untersuchten Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt von 5mol% und 6mol% bei einer Ansteuerung von 1kV/mm bis 3kV/mm nahezu konstante  $d_{33}^*$ -Werte. Die  $d_{33}^*$ -Werte der mit 7mol%-Sb dotierten Zusammensetzungen mit 5mol% und 6mol%-Li steigen sogar bei 2kV/mm leicht an im Vergleich zu den Werten bei 1kV/mm. Dies ist nicht der Fall für die Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb. Während die Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb und 5 bis 6mol%-Li bei 1kV/mm höhere  $d_{33}^*$ -Werte aufweisen als die Zusammensetzungen mit 7mol%-Li, zeigen sie bei 4kV/mm ähnliche Dehnungswerte. Mit zunehmendem Li-Gehalt verschiebt sich das Maximum der Dehnungswerte sowohl für die Zusammensetzungen mit 7mol%-Sb als auch mit 10mol%-Sb in Richtung des niedrigeren Ta-Gehalts.

Für 4mol%-Li zeigen die Zusammensetzungen mit 7mol% und 10mol%-Sb für E-Felder von 1kV/mm bis 4kV/mm ähnliche Dehnungswerte.

Beim Charakterisierungsscreening III werden meist die elektromechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur gemessen. Für industrielle Anwendungen ist eine Temperaturstabilität bis zu 150°C anzustreben. Der Messroboter wurde so umgerüstet, dass er temperaturabhängige Messungen durchführen kann. Diese Messungen erfordern sehr lange Messzeiten von über 30 Minuten pro Messung, da die Messspitze und der Probenträger vorher im Temperaturgleichgewicht sein müssen, um eine Drift aufgrund thermischer Ausdehnung zu vermeiden. Deswegen können im Rahmen eines tertiären automatisierten Charakterisierungsscreenings nur Messungen bei Raumtemperatur erfolgen, was eine Einschränkung darstellt. Zwei Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{0,44}\text{Li}_{0,03}][\text{Nb}_{0,87}\text{Ta}_{0,06}\text{Sb}_{0,07}]\text{O}_3$  und  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{0,44}\text{Li}_{0,03}][\text{Nb}_{0,78}\text{Ta}_{0,12}\text{Sb}_{0,10}]\text{O}_3$  wurden als Beispiele bei 20°C und 80°C gemessen. Die Ergebnisse sind Abb. 5.16 dargestellt. Die Zusammensetzung mit einem Ta:Sb-Gehalt von 6mol%:7mol% zeigt bei Raumtemperatur einen  $d_{33}^*$ -Wert von 300pm/V bei 2kV/mm und bei 80°C einen  $d_{33}^*$ -Wert von 415pm/V (Abb. 5.16-a). Die  $d_{33}^*$ -Werte sind nahezu unabhängig vom elektrischen Feld. Im Gegensatz dazu sinken die  $d_{33}^*$ -Werte der Zusammensetzung mit einem Ta:Sb-Gehalt von 12mol%:10mol% bei einer Erhöhung der Temperatur auf 80°C von 480pm/V auf 405pm/V bei 2kV/mm. Für diese Zusammensetzung ist ebenfalls eine Abhängigkeit von  $d_{33}^*$  mit den elektrischen Feldern zu sehen, wobei die Abhängigkeit bei Raumtemperatur stärker ausgeprägt ist als bei 80°C.



**Abb. 5.15:** Großsignal-Dehnungsvermögen  $d_{33}^*$  bei Raumtemperatur der Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{1-0,53-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z]\text{O}_3$  mit  $\text{Sb}=7\text{mol}\%$  und  $10\text{mol}\%$ , in Abhängigkeit der elektrischen Felder (1 bis  $4\text{kV/mm}$ ) und des Ta-Gehaltes (3mol%- bis 18 mol%-Ta).



**Abb. 5.16:**  $d_{33}^*$ -Werte in Abhängigkeit des E-Feldes und der Temperatur ( $20^\circ\text{C}$  /  $80^\circ\text{C}$ ) für zwei ausgewählte Zusammensetzungen mit  $\text{Sb}=7\text{mol}\%$  und  $10\text{mol}\%$ .

### 5.4.3. Bewertung der Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen

Für die Optimierungsversuche wurden Proben aus dem Synthese-Screening III verwendet. Diese Proben wurden parallel in kleinen Mengen von 20g konventionell mit einem Kalzinationsschritt aufbereitet, was einen deutlichen Mehraufwand bei der Durchführung der Synthese bedeutet. Deswegen können solche Optimierungsversuche nur an einer begrenzten Anzahl von Zusammensetzungen erfolgen. Die Streuung in der Qualität der Materialproben war sehr gering und infolgedessen sollten die Abweichungen in den Messwerten der Materialbibliotheken der Optimierungsversuche wegen der Prozessdurchführung minimal sein. Es ist zu beachten, dass die Endeneigenschaften der Keramik ebenfalls maßgeblich vom Gefüge beeinflusst werden. Zum Beispiel führte im PZT eine Korngröße zwischen  $0,2\ \mu\text{m}$  und  $6\ \mu\text{m}$  zu einem Unterschied in den Piezoeigenschaften von 10 bis 30% [Hel98], [Ran01]. Es können aber aus den Charakterisierungsscreenings keine Rückschlüsse über Gefüge gezogen werden, was unter dem „Blackbox“-Prinzip (Abb.4.16) angewendet wurde. Die evaluierten Zusammenhänge wurden deswegen hauptsächlich auf die Zusammensetzungen und insbesondere auf das Li-Ta-Sb-Verhältnis hin untersucht. Es konnten keine Abhängigkeit der evaluierten Messgröße mit der Sinterdichte der Proben gefunden werden. Im Vergleich zu den Proben aus den Synthese-Screenings I und II mit Reaktionssinterung lieferten die Proben aus den Optimierungsversuchen sehr stabile Messwerte. Es war dadurch möglich, klare Zusammenhänge ohne starkes Rauschen aus den Charakterisierungsscreenings II und III zu identifizieren.

In dieser Versuchsreihe mit 56 Zusammensetzungen wurde systematisch der Li-, Ta- und Sb-Gehalte variiert. In der Literatur wurde meist Li und Sb im gleichen Molanteil zugegeben, was aber den Freiheitsgrad des Li/Sb-Verhältnisses in der Zusammensetzung nicht berücksichtigt. Dabei wurden die besten Dehnungseigenschaften mit einem Li-Sb-Gehalt von 5 bis 6mol% erreicht [Zan06], [Zha06], [Min07].

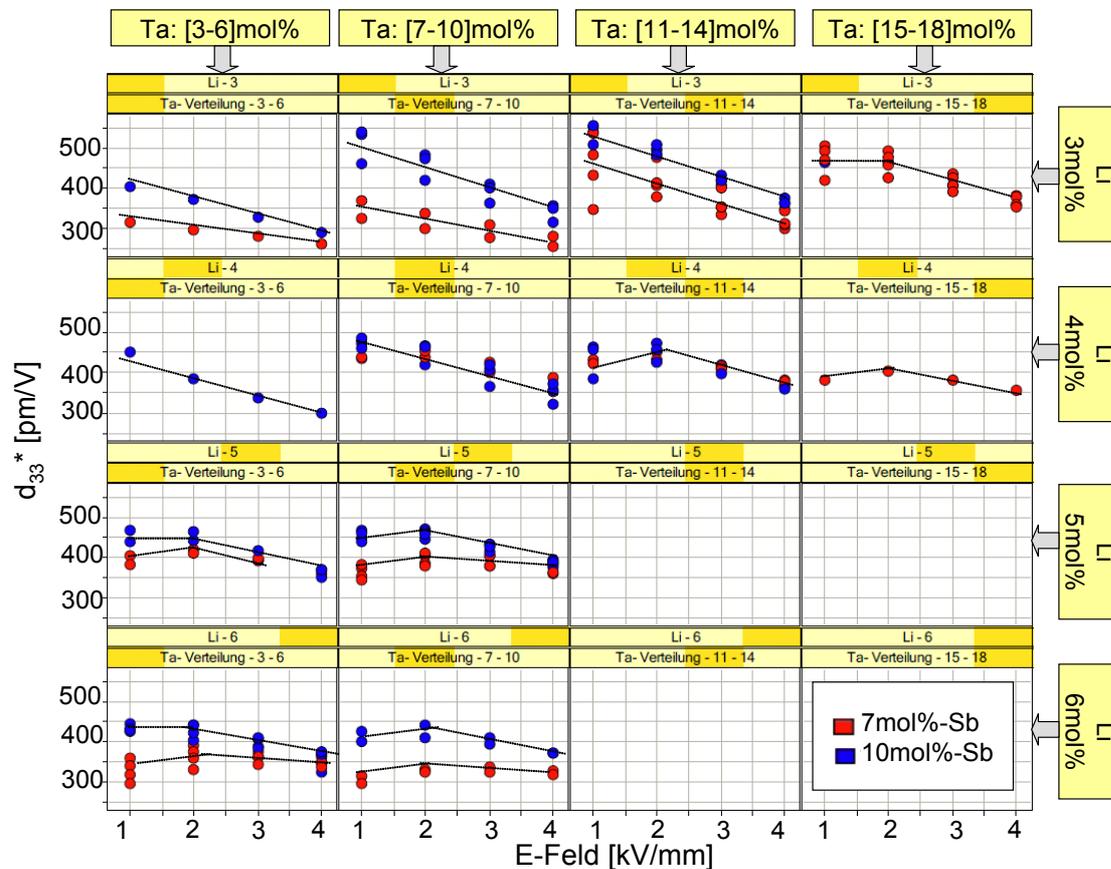
Die besten Dehnungswerte wurden in den Optimierungsversuchen mit 3mol%-Li, einem Ta-Gehalt von 11mol% und 10mol%-Sb erreicht. Diese Zusammensetzung zeigt aber einen starken Abfall des  $d_{33}^*$ -Wertes mit zunehmendem elektrischem Feld von 1kV/mm bis 4kV/mm, was auf ein „weiches“ ferroelektrisches Verhalten hinweist. Die Dehnungskurven gehen schon ab 1kV/mm in die Sättigung. Dieses „weiche“ Verhalten ist insbesondere für die 3mol%-Li-dotierten Zusammensetzungen und noch deutlicher für die 10mol%-Sb-dotierten Zusammensetzungen im Vergleich zu den 7mol%-Sb-dotierten Zusammensetzungen zu sehen und nahezu unabhängig vom Ta-Gehalt (0mol% bis 18mol%-Ta). In Abb. 5.17 wurden die  $d_{33}^*$ -Werte in Abhängigkeit des Li-Gehaltes und des Ta-Gehaltes geclustert. Je steiler die Senkung des  $d_{33}^*$ -Wertes in Abhängigkeit des elektrischen Feldes ist, desto „weicher“ ist das Verhalten der Keramik. Dieser Effekt ist auch bei Li-Gehalten von 4mol% und Ta-Gehalten bis 10mol% zu sehen. Mit zunehmendem Li-Gehalt von 5mol% und 6mol% wird die Keramik „härter“ und zeigt ein Maximum in der Dehnung bei 2kV/mm. Ein ähnliches Verhalten ist bei den Zusammensetzungen mit einem Ta-Gehalt  $> 10\text{mol}\%$  bei einem Li-Gehalt von 4mol% zu sehen. Daraus lässt sich ableiten, dass Sb-Dotierung ein „weiches“ piezoelektrisches Verhalten verursacht, während Li und Ta in

umgekehrter Richtung wirken. Da es sich um isovalente Substitutionen handelt, kann das Verhalten nicht durch den Leerstellenmechanismus erklärt werden. Eine Ursache kann aber in einem Unterschied im Gefüge und in der Korngröße liegen. Mit zunehmendem Ta-Gehalt ist es bekannt, dass die Korngröße kleiner werden kann [Sai06]. Zusätzlich wurde in [Lin07a] gezeigt, dass mit steigendem Li- und Ta-Gehalt die Koerzitivfeldstärke  $E_c$  steigt, was als „härteres“ Verhalten gekennzeichnet ist. Nennenswert ist, dass die hohen Epsilon-Werte mit einem Wert über 2000 insbesondere für die Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt von 3 und 4 mol%, einem Sb-Gehalt von 10mol% und mit jeweils zunehmendem Ta-Gehalt ausgeprägt sind. Die Werte für KNN-Zusammensetzungen liegen im Vergleich zwischen 400 und 1700 (Tab. 2.1). Messfehler sind auszuschließen, da die Messwerte über den Frequenzbereich 40Hz-1MHz stabil und reproduzierbar sind. Hohe Epsilon-Werte wurden ebenfalls bei PZT mit relaxor-basierenden Zusammensetzungen wie PMN-PT, PNN-PT und PLZT gemessen. In [Lin07b] und [Wan06] wurde gezeigt, dass eine Zugabe von 6 bis 10mol%-Sb im KNN einen Wechsel von einem „normalen“ Ferroelektrikum zu einem Relaxor hervorruft. Es konnten aber für alle untersuchten Zusammensetzungen mit einem Sb-Gehalt bis 10mol% ferroelektrisch typische hysteresese-behaftete Kurven gemessen werden. Hierbei nimmt die Fläche der Hysteresen bei den Zusammensetzungen mit 10mol%-Sb Gehalt ab.

Weiterhin wurde in Abb. 5.16 gezeigt, dass die untersuchten KNN-Zusammensetzungen eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Der Grund dafür besteht in einem orthorhombisch-tetragonalen Phasenübergang, der leicht durch die Dotierung verschoben werden kann. Im Temperaturbereich des Phasenüberganges sind die Dehnungseigenschaften am höchsten. Die Temperatur des Phasenüberganges, der bei  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$  bei  $\sim 200^\circ C$  liegt, wird durch Li-Zugabe [Guo04a], Ta-Zugabe [Sai06], [Lin07a] und Sb-Zugabe [Lin07b] abgesenkt. Für eine Niob-Substitution von 13mol% mit einem Ta:Sb-Verhältnis von 6:7 und einem Li-Gehalt von 3mol% steigen die Dehnungswerte bei einer Messung bei  $80^\circ C$  im Vergleich zu einer Messung bei Raumtemperatur um fast 40% und erreichen bei 2kV/mm Werte bis 415pm/V. Entgegengesetzt verhält sich die Zusammensetzung mit 22mol% Niob-Substitution und mit einem Ta:Sb-Verhältnis von 12:10. Diese Zusammensetzung, die bei Raumtemperatur die besten Dehnungswerte bis 480pm/V bei 2kV/mm aufweist, hat bei  $80^\circ C$  sogar geringere Dehnungswerte als die Probe, die bei Raumtemperatur einen  $d_{33}^*$ -Wert von 300pm/V aufweist. Die Auswahl von Zusammensetzungen mit hohen Dehnungswerten sollte daher in Abhängigkeit der Anwendungstemperatur erfolgen. Im Synthese-Screening III können hauptsächlich Messungen bei Raumtemperatur erfolgen, was eine Einschränkung für die Auswahl von vielversprechenden Zusammensetzungen darstellt.

Für die Zusammensetzung  $[Na_{0,53}K_{0,44}Li_{0,03}][Nb_{0,78}Ta_{0,12}Sb_{0,10}]O_3$  sinkt interessanterweise die Dehnung für Messungen bei  $80^\circ C$  im Vergleich zu Raumtemperaturmessungen unterschiedlich stark in Abhängigkeit des elektrischen Feldes. Bei einem E-Feld von 1kV/mm sinkt die Dehnung bei  $80^\circ C$  um 31% während sie bei 4kV/mm nur um 4% sinkt. Bei  $80^\circ C$  zeigt die Probe eine niedrigere Sättigung der Dehnungskurven. Dieses Verhalten wurde an weiteren Zusammensetzungen mit 21mol% und 25mol% Niob-Substitution beobachtet. Der Grund dafür bleibt unklar,

könnte aber durch den Domänenklappprozess oder eine Verschiebung der remanenten Dehnung erklärt werden.



**Abb. 5.17:** Großsignal-Dehnungsvermögen  $d_{33}^*$  bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des elektrischen Feldes und des Tantal-Gehaltes für Zusammensetzungen  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{1-0,53-x}\text{Li}_x][\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z]\text{O}_3$  mit  $\text{Sb}=7\text{mol}\%$  und  $10\text{mol}\%$  und  $\text{Li}$ -Gehalt zwischen 3 und  $6\text{mol}\%$ .

## 5.5. Zusammenfassende Diskussion

- *Gewonnene Erkenntnisse über KNN bleifreies Materialsystem aus der CHTE-Methodik.*

Das Potential der CHTE-Methodik wurde auf drei Ebenen durch Orientierungsversuche, Fokussierungsversuche und Optimierungsversuche am KNN-System mit Li-, Ta- und Sb- Dotierungen überprüft. Dabei wurden folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen:

- Die besten Dehnungswerte wurden im Bereich nahe an der MPB von  $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$  erreicht und bei einem Li-Gehalt unter  $10\text{mol}\%$  und insbesondere unter  $7\text{mol}\%$ . Weitere Bereiche mit einem hohen Dehnungspotential wurden ausgeschlossen.
- Die Zugabe von Li und Ta wirkt stabilisierend. Die dielektrischen Verluste sinken. Durch Li-Zugabe wurde das Verdichtungsverhalten der Keramik verbessert.

- Die besten Dehnungswerte bei Raumtemperatur wurden bei einem Ta-Gehalt von 20mol% und bei Zusammensetzungen mit einem Sb-Gehalt zwischen 5mol% und 10mol% erreicht.
- Dehnungswerte von 480pm/V bei 2kV/mm wurden bei Raumtemperatur für die Zusammensetzung  $[\text{Na}_{0,53}\text{K}_{0,44}\text{Li}_{0,03}][\text{Nb}_{0,78}\text{Ta}_{0,12}\text{Sb}_{0,10}]\text{O}_3$  erzielt.
- In diesem Bereich von Zusammensetzungen wurde eine starke Abhängigkeit der  $d_{33}^*$ -Werte vom elektrischen Feld beobachtet, was auf ein weiches ferroelektrisches Verhalten hinweist.
- Die Eigenschaften der KNN-Keramiken sind stark temperaturabhängig.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse stimmen mit den Werten aus der Literatur überein (Abschnitt 2.4.2). Damit wurde bewiesen, dass die entwickelte CHTE-Methodik aussagekräftig ist. Aus vereinfachten und beschleunigten Versuchen konnte richtige Aussagen erzeugt werden. Ein Vorteil der CHTE-Versuche besteht darin, einen breiten Bereich von Zusammensetzungen unter gleichen Bedingungen zu prozessieren und zu evaluieren und bestehende Zusammenhänge zu erkennen.

- *Aussagekraft und Effizienz von kombinatorischen Hochdurchsatz-Methoden für die Entwicklung neuer Materialien.*

Eine neue kombinatorische Hochdurchsatz-Methodik basierend auf oxidischen Rohstoffen wurde für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken verwendet und in erste Linie an dem bleifreien KNN-System angewendet. Die Schärfe der Methodik ist von der Qualität der Synthese abhängig. Die Synthese war in der entwickelten Methodik der limitierende Faktor im Probendurchsatz.

Im Vergleich zu PZT sind Alkaliniobatverbindungen sehr empfindlich. Die Kontrolle der Herstell- und Sinterbedingungen ist ein Schlüsselfaktor, um die Reproduzierbarkeit der Materialherstellung zu gewährleisten. Es war nicht möglich durch die Synthese-Screenings I und II mit Reaktionssinterung die Wirkungen von Dotierungen oder von leichten Variationen in den Zusammensetzungen eindeutig zu erkennen und quantitativ zu bewerten. Die Qualität der Proben war dafür unzureichend; es waren nur relative Vergleiche möglich. Die erkannten Tendenzen konnten jedoch in Optimierungsversuchen bestätigt werden. Beim Übertrag von Ergebnissen aus den Synthese-Screenings I und II sollte beachtet werden, dass im Vergleich zum konventionellen Prozess mit einem Kalzinationsschritt abweichende Abläufe bei der Reaktionssinterung stattfinden können. Dadurch können Abweichungen in den Eigenschaften resultieren. Dies ist insbesondere bei Feinabstufungen und Untersuchungen von Dotierungselementen der Fall, welche eine Einschränkung der Aussagekraft der CHTE-Methodik darstellen.

Die Zuordnung der Messergebnisse zu Messartefakten, Einflüssen durch kombinatorische Prozesse und tatsächlichem Potential des Materials ist für die Aussagekraft der CHTE-Methodik ausschlaggebend. Diese differenzierte Analyse ist meistens nur durch Erfahrung und durch den Vergleich der Ergebnisse aus kombinatorischen und konventionellen Versuchen möglich.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine anwendungsnahe kombinatorische Hochdurchsatz-Methodik (CHTE) basierend auf oxidischen Stoffen zur beschleunigten Entwicklung von bleifreien Piezokeramiken konzipiert und aufgebaut. Nachdem die Aussagekraft der Methodik anhand von bekannten bleihaltigen und bleifreien Referenzsystemen evaluiert und nachgewiesen wurde, wurde die Methodik mit unterschiedlichen Suchstrategien für die Entwicklung bleifreier Piezokeramiken eingesetzt.

### *Konzeption und Aufbau der CHTE Methodik*

Der Übertrag der in der Pharma-Industrie gut etablierten Hochdurchsatz-Experimente auf die Materialforschung ist ein junger Prozess. In der Materialforschung interagiert eine Vielzahl von Faktoren miteinander und kann erhebliche Änderungen der Eigenschaften eines Materials bewirken. Die Anzahl der Experimente allein ist dabei nicht ausschlaggebend. Vielmehr ist die nutzbare und prozessierbare Informationsmenge pro Experiment entscheidend, die unter prozessrelevanten Bedingungen erfasst werden können. Voraussetzung dafür sind passende Herstell- und Charakterisierungsverfahren, Automatisierungen sowie eine geeignete Informationsbearbeitung. Dabei wurde eine CHTE-Methodik basierend auf Mischoxidverfahren entwickelt, die abhängig von den Screeningsniveaus eine Beschleunigung um einen Faktor 10 bis 100 im Vergleich zu konventionellen Prozessen ermöglicht.

Dafür wurden folgende Lösungen bearbeitet, geprüft und eingesetzt:

- Um nah am konventionellen Prozess zu bleiben, wurden oxidische, pulvrige Rohstoffe und Salzlösungen verwendet. Die jeweiligen Stoffe oder Mehrstoff-Mischungen wurden als dünn- bis hochviskose Suspensionen verarbeitet. Dafür wurden Paraffin-basierte thermoplastische und PEG-wässrige Rezepturen verwendet, die eine ausreichende Stabilität für die Dauer der Prozesse aufwiesen. Durch Zumischung von unterschiedlichen Suspensionen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen entstehen neue Zusammensetzungen.
- Durch den Einsatz von Suspensionen konnten die Prozessschritte Dosieren, Mischen und Formgebung automatisiert, parallelisiert und somit deutlich beschleunigt werden. Die Qualität des Mischverfahrens stellt aber einen limitierenden Faktor dar. Aus den Mischungen lassen sich mehrere tropfen- bzw. tablettenförmige Probenkörper durch „Freeforming“ oder durch einen Pressvorgang herstellen.

- Eine vollautomatisierte Synthese-Station wurde konzipiert und als Prototyp aufgebaut, die abhängig von den Screeningniveaus die Herstellung von 16 bis 64 Zusammensetzungen pro Tag in Mengen zwischen 2ml und 50ml ermöglicht. Die Neuheit im Vergleich zum Stand der Technik besteht darin, dass die Dosierung für diese Mengen gravimetrisch durch Spritzenförderung erfolgt.
- Die unterschiedlichen Materialzusammensetzungen wurden parallelisiert in kombinatorischen Materialbibliotheken aus freien, einzelnen massiven Proben weiterprozessiert und charakterisiert. Zusammensetzungen in Kombination mit Prozessparametern wie zum Beispiel Sinterbedingungen wurden systematisch variiert, um Trends innerhalb und zwischen den Materialbibliotheken bewerten zu können.
- Durch Reaktionssinterung findet Kalzination und Sinterung im gleichen Prozessschritt statt, was einen erheblichen Zeitgewinn in der Prozesskette bewirkt. Es wurde nachgewiesen, dass die Reaktionssinterung für die beiden binären Referenzsysteme PZT (Bleizirkonattitanat) und KNN (Kaliumnatriumnioibat) die Aussagekraft der Methodik für exploratives Screening nicht behindert. Dieser Schritt stellt einen großen Unterschied zum konventionellen Prozess dar und ist bei den Auswertungen und bei Optimierungsversuchen kritisch zu betrachten.
- Elektrische und elektromechanische Großsignal-Messungen konnten auch auf nicht optimalen und im Extremfall bis 50% porösen Proben gemessen werden und Trends konnten abgeleitet werden. Es war zusätzlich möglich in einem automatisierten Messroboter solche Messungen in einem CHTE-tauglichen Charakterisierungsverfahren zu implementieren. Die Auswertung erfolgt durch Berechnungen von Kerndaten aus den Dehnungs- und Polarisationskurven für jede Probe und für jeden Messzyklus. Diese Kerndaten lassen Rückschlüsse über physikalische Größen, wie Dehnungswerte und deskriptive Größen, wie Form der Kurven zu. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurde das Verhalten eines Materials unter Variation der Synthesebedingungen und Ansteuerungsbedingungen evaluiert.
- Untersuchungen zur Kristallstruktur erbringen zwar wichtige Erkenntnisse sind aber im Vergleich zu elektrischen und elektromechanischen Messungen um ein Vielfaches zeit- und kostenintensiver. Durch den Einsatz eines Mikrodiffraktometers mit Flächendetektor und der Software Polysnap<sup>®</sup> wurde gezeigt, dass die Messzeit und der Auswertungsaufwand einer großen Anzahl an Röntgenbeugungsdiffraktogrammen stark reduziert werden kann.
- Um diese große Menge an Informationen zu verarbeiten, wurde eine Hierarchie zwischen den Screeningniveaus und zwischen den Parametern definiert. Diese Hierarchie hängt von der Qualität, Komplexität und Vollständigkeit der Datensätze, sowie von der Breite des Screenings und von dem Risiko einer möglichen Fehlinterpretation ab. Das Prinzip beruht auf dem Modell einer „Black-Box“ mit Eingangs- und Ausgangsgrößen. In einem ersten breiten primären Screening wird zunächst explorativ nach „Hits“, d.h. nach potentiellen Anschlagtreffern gesucht, die in sekundären Screenings als „Leads“ bzw. Haupttreffer bestätigt und eingegrenzt werden.

*Evaluierung und Nachweis der Aussagekraft der entwickelten CHTE- Methodik*

Die Eignung der entwickelten Synthese- und Charakterisierungsmethoden wurde anhand des bleihaltigen PZT- und des bleifreien KNN- Binärreferenzsystems evaluiert. Trotz verminderter Qualität der kombinatorischen Proben wurde in den beiden Systemen die morphotrope Phasengrenze (MPB) anhand der Dehnungseigenschaften an mehreren Materialbibliotheken identifiziert. Im PZT konnte ebenfalls mit Kleinsignal-Dielektrizitätskonstanten-Messungen die MPB identifiziert werden, was aber im KNN-System nicht der Fall war. Für KNN überlappten sich dazu starke Leitfähigkeitseffekte, was die Nutzung der zerstörungsfreien Kleinsignalmessungen einschränkte. Durch mathematische Profilanalysen mit der Software Polysnap<sup>®</sup> konnte die MPB aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an reaktionsgesinterten, kombinatorischen KNN-Materialbibliotheken sowohl aus der Karbonat- als auch aus der Precursor-Route identifiziert werden. Mit der Methodik konnten weiterhin die Materialeigenschaften, wie zum Beispiel das weiche bzw. harte Verhalten der Piezokeramiken durch Variation des elektrischen Feldes identifiziert werden. Bei den Auswertungen ist dadurch eine sorgfältige Betrachtung des Einflusses der Ansteuerungsbedingungen und der Vorgeschichte der Probe notwendig.

*Bleifreie Materialentwicklung*

Die CHTE-Suspensionsmethodik wurde für die bleifreie Materialentwicklung beispielhaft mit folgenden Suchstrategien angewendet:

- Orientierungsversuche im System  $[K,Na,Li][Nb,Ta,Sb]O_3$  mit Reaktionssinterung
- Verfeinerungsversuche an Fokusbibliotheken in aussichtsreichen Bereichen mit Reaktionssinterung
- Optimierungsversuche an ausgesuchten Materialzusammensetzungen (Sb-Gehalt 7mol% und 10mol%). In diesem Fall wurde bei der Synthese ein Kalzinationsschritt implementiert.

Weiterhin ist es möglich, die CHTE-Methodik mit unterschiedlichen Screening-Niveaus (Abb. 4.19) zu verwenden, um Kombinationen zwischen unterschiedlichen Randsystemen zu evaluieren, unterschiedliche Dotierungsstrategien auf Basis ausgewählter Zusammensetzungen zu prüfen, oder Einflüsse von Synthese- und Prozessparametern auf die Eigenschaften des Materials systematisch zu untersuchen.

Orientierungsversuche im Multikomponentensystem  $[K,Na,Li][Nb,Ta,Sb]O_3$  zeigten Tendenzen, die durch Literaturdaten bestätigt wurden. Die Vorteile solcher kombinatorischer Versuche bestehen in der Möglichkeit, Merkmale von Zusammensetzungsbereichen schnell und relativ zueinander zu bewerten. Dafür wurden im K-Na-Li ternären System 31 äquidistante Punkte ausgewählt und die Nb-Ta-Sb-Verhältnisse variiert. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von 4 bis 8 mol%-Li die Sinterbarkeit von  $K_xNa_{1-x}NbO_3$ -Zusammensetzungen deutlich verbessert. Eine erhöhte Lithium-Konzentration von über 20mol% führt aber zu Lithiumhaltigen Fremdphasen und zu einer Erniedrigung der Dehnungswerte. Eine Li-Zugabe verringerte die Sintertemperatur, wie in [Guo04a], [Kak05], [Hol05] beschrieben. Die Zugabe von Ta und Sb stabilisierte und erhöhte die elektromechanischen Eigenschaften des Systems, was die Erkenntnisse aus der Literatur bestätigt [Hol05], [Sai06], [Lin07a], [Lin07b]. Die besten Dehnungswerte wurden in einem breiten

Bereich von K:Na-Verhältnissen mit einem Li-Gehalt  $< 16\text{mol}\%$  identifiziert. Die Ergebnisse aus den Fokusbibliotheken bestätigten die ausgeprägten Eigenschaften für Zusammensetzungen mit K:Na-Verhältnissen zwischen  $40\text{mol}\%$  und  $60\text{mol}\%$  und bis  $7\text{mol}\%\text{Li}$ . Eine quantitative Aussage über den Einfluss des K:Na-Verhältnisses anhand der Fokusbibliotheken blieb aber wegen der Streuung der Ergebnisse schwierig, was auf die Grenze der kombinatorischen Synthese mit Reaktionsinterung, insbesondere für enge Suchfelder, hinweist. Es konnten aber durch kombinatorische Versuche aus Synthese-Screening I und II mit Reaktionsinterung Tendenzen richtig erkannt werden und zum Beispiel die positiven Effekte einer Ta-Sb-Kodotierung auf die Dehnungseigenschaften identifiziert werden. Stabile  $d_{33}^*$ -Werte über  $300\text{pm/V}$  wurde mit nicht optimalen Proben der Synthese-Screening II mit  $3,5\text{mol}\%\text{Li}$  und einem Nb-Ta-Sb Verhältnis von 80:10:10 erreicht. Aus den Optimierungsversuchen wurden die besten Dehnungswerte bei  $2\text{kV/mm}$  für Zusammensetzungen mit einem Li-Gehalt zwischen 3 und  $5\text{mol}\%$ , einem Sb-Gehalt von  $10\text{mol}\%$  und einem Ta-Gehalt von 8 bis  $13\text{mol}\%$  erreicht, was die Tendenz der Fokusbibliotheken bestätigte. Im KNN-System wurde aber zusätzlich, abhängig von den Zusammensetzungen, eine starke Variation der Dehnungswerte von bis zu 30% in Abhängigkeit des elektrischen Feldes und der Temperatur festgestellt. Das entwickelte CHTE-Charakterisierungsverfahren erfolgt hauptsächlich bei  $2\text{kV/mm}$  und bei Raumtemperatur, was nur ein eingeschränktes Bild des Potenzials der Zusammensetzungen widerspiegeln kann.

### *Ausblick*

Die kombinatorische Materialforschung befindet sich noch im Anfangsstadium. Innerhalb der letzten Jahre wurden erhebliche Fortschritte sowohl bei der Automatisierungstechnik als auch bei Lösungen in der Datenbearbeitung gemacht [Dec06]. Ein dringender Entwicklungsbedarf für die Materialforschung liegt weiterhin in effizienter und effektiver Daten-Erfassung, Evaluierung und Bearbeitung [Dec06]. Dabei wird das Ziel verfolgt aus sehr großen Datenmengen, welche durch kombinatorische Versuche erzeugt werden, die korrekten und statistisch abgesicherten Aussagen zu treffen. Dafür ist ein breites Feld an Erfahrungen und Kompetenzen notwendig. Es stellt sich natürlich die Frage, ob es sich bei der kombinatorischen Materialforschung nicht um „des Kaisers neue Kleider“ handelt [Sch98], d.h. welchen Mehrwert solche Methoden wirklich bringen? Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste neue Ansätze für eine anwendungsnahe CHTE-Methodik basierend auf oxidischen Materialien erarbeitet. Tendenzen, die in der Literatur bestätigt wurden, wurden für das bleifreie KNN-System richtig identifiziert. Der reale Informationsgehalt kombinatorischer Materialforschung kann in erster Linie im Vergleich zum erwarteten Durchsatz eingeschränkt aussehen, dadurch dass sowohl Methoden als auch Denkmuster zunächst etabliert werden müssen, um neues Wissen vertrauenswürdig zu erkennen. Bei CHTE-Methoden handelt es sich um eine Investition, die als wesentlicher Baustein in innovativer Materialforschung betrachtet werden kann und mit Konstanz betrieben werden sollte. Jedoch können kombinatorische Verfahren konventionelle Prozesse nicht vollständig ersetzen. Es ist zu erwarten, dass experimentelle Hochdurchsatz-Methoden in der Zukunft einen höheren Reifegrad erlangen werden und dadurch trotz aktueller Skepsis ihren Platz in der Materialforschung konsolidieren und Wettbewerbsvorteile erbringen werden.

# Literaturverzeichnis

## A. Literaturverzeichnis : Kombinatorik und Hochdurchsatz-Experimente

- [Ami02] Amis, R.J., Xiang, X.-D., and J.-C. Zhao. 2002. Combinatorial Materials Science: What's New Since Edison? MRS Bulletin: 295-297.
- [And07] Anderson, P.S., Guerin, S., Hayden, B.E., Khan, M.A., Bell, A.J., Han, Y., Pasha, M., Whittle, K.R., and I.M. Reaney 2007. Synthesis of the ferroelectric solid solution,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  on a single substrate using a modified molecular beam epitaxy technique. Applied Physics Letters 90-202907:1-3.
- [Bar04a] Barr, G., Dong, W. and C. J. Gilmore. 2004. PolySNAP: a computer program for analysing high-throughput powder diffraction data. J. Appl. Cryst. 37: 658-664.
- [Bar04b] Barr, G., Dong, W. and C. J. Gilmore. 2004. High-throughput powder diffraction. II. Applications of clustering methods and multivariate data analysis. J. Appl. Cryst. 37: 243-252.
- [Bar04c] Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J. and J. Faber. 2004. High-throughput powder diffraction III. The application of full-profile pattern matching and multivariate statistical analysis to round-robin-type data sets. J. Appl. Cryst. 37: 635-642.
- [BLS06] <http://www.boschpackaging.com/boschlabsystems/eng/index.asp>. (Documentation Lab Automation, High-throughput, Materials & Formulation. Stand Aug. 2006).
- [Car03] Caruthers, J. M., Lauterbach, J.A., Thomson, K.T., et al. 2003. Catalyst Design: Knowledge Extraction from High-Throughput Experimentation. Journal of Catalysis 216: 98-109.
- [Caw03] Cawse, J.N. 2003. Experimental Design for Combinatorial and High Throughput Materials Development. Wiley-Interscience. ISBN 0-471-20343-2.
- [Cha85] Chambadal, L. Formulaire de mathématiques. Dunod. ISBN 2-04-015759-X
- [Che06] <http://www.chemspeed.com> (Documentation: Applications notes, Selection of Applications. Stand Jan. 2006).
- [Dav05] Davydov, A.V., Motayed, A., Boettinger, W.J., et al. 2005. Combinatorial Optimization of Ti/Al/Ti/Au Ohmic Contacts to n-GaN. Phys. Stat. Sol. 2: 2551-2554.
- [Dec06] Dechema e.V. Arbeitskreis Hochdurchsatzforschung für Materialien, Katalysatoren und Formulierungen. 2006. Positionspapier Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung.
- [Eib05] Eiberger, J. 2005. Versuchsprotokolle. Praktikum, Robert Bosch GmbH.
- [Erb03] Erbs, H., Karczewski, S., Schestag, I. 2003. Datenbanken. VDE- Verlag. ISBN: 978-3-8007-2721-6.

- [Eva01] Evans, J.R.G, Edirisinghe, M.J., Coveney, P.V., Eames, J. 2001. Point of view: combinatorial searches of inorganic materials using the ink-jet printer: science, philosophy and technology. *J. of the European ceram. Soc.* 21: 2291-2299.
- [Fra04] Frantzen, A., Schneidtmann, J., Frenzer, G., Maier, W.F., Jockel, J., Brinz, T., Sanders, D., Simon, U. 2004. Hochdurchsatzmethode zur Impedanzspektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren. *Angw. Chem.* 116: 770-773.
- [Fuj05] Fujimoto, K and M. Watanabe. 2005. Preparation of pseudo-ternary library by combinatorial robot system based on wet and dry processes. *Meas. Sci. Technol.* 16: 41-45.
- [Fuj08] Fujino, S, Murakami, M., Anbusathaiah, V., Lim, S-H., Nagarajan, V., Fennie, C.J., Wuttig, M., Salamanca-Riba, L., and I. Takeuchi. 2008. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite. *Applied Physics Letters* 92-202904: 1-3.
- [Fun04] Funahashi, R., Urata, S., and M. Kitawaki. 2004. Exploration of n-Type Oxides by High Throughput Screening. *Applied Surface Science* 223: 44-48.
- [Fun05] Funahashi, R., Mikami, M., Urata, S et al. 2005. High-Throughput Screening of Thermoelectric Oxides and power Generation Modules Consisting of Oxide Unicouples. *Meas. Sci. Technol.* 16: 70-80.
- [Gil04] Gilmore, C. J., Barr, G. and J. Paisley. 2004. High-throughput powder diffraction. I. A new approach to qualitative and quantitative powder diffraction pattern analysis using full pattern profiles. *J. Appl. Cryst.* 37: 231-242.
- [Gün05] Günther, M. 2005. Aufbau eines Prüfroboters und Entwicklung einer LabVIEW-Anwendung zur automatisierten Charakterisierung neuer Piezomaterialien. Diplomarbeit, Robert Bosch GmbH.
- [Har03] Harmon, L. 2003. Experiment planning for combinatorial materials discovery. *J. of Materials Science* 38: 4479-4485.
- [Han70] Hanak, J.J. 1970. The “multiple-sample concept” in materials research: Synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *J. Materials Science* 5: 964-971.
- [Han04] Hanak, J.J. 2004. A Quantum Leap in the Development of New Materials and Devices. *Applied Surface Science* 223: 1-8.
- [Hew02] Hewes, J.D. and L.A. Bendersky. 2002. High throughput materials research and development: a growing effort at NIST. *Applied Surface Science* 189: 196-204.
- [hte06] <http://www.hte-company.de>. (Documentation High Throughput Formulation Stand Jun. 2006).
- [Hul04] Hulliger, J., and M.A. Awan. 2004. A “single-sample Concept” (SSC): A new approach to the Combinatorial Chemistry of Inorganic Materials. *Chem. Eur. J.* 10: 4694-4702.
- [Jan99] Jandeleit, B., Schaeffer, D.J., Powers, T.S., Turner, H.W. and W.H. Weinberg. 1999. Combinatorial Material Science and Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed* 38: 2494-2532.

- [Kle98] Klein, J., Lehmann, W., Schmidt, H.-W., and W.F. Maier. 1998. Kombinatorische Materialbibliothek im  $\mu\text{g}$ -Maßstab am Beispiel der Hydrothermalsynthese. *Angew. Chem.* 110: 3557-3561.
- [Kle03] Klein, J., Zech, T., Newsam, J.M., Schunk, S.A. 2003. Application of a novel Split & Pool-Principle for the fully combinatorial synthesis of functional inorganic materials. *Applied catalysis A* 254: 121-131.
- [Koi02] Koinuma, H. 2002. Combinatorial Materials Research Projects in Japan. *Applied Surface Science* 189: 179-187.
- [Lem04] Lemmon, J.P., Manivannan, V., Jordan, T. et al. 2004. High Throughput Screening of Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 804: 27-32.
- [Lud04] Ludwig, A. 2004. Combinatorial Fabrication of Magnetic Multilayer Films. *Applied Surface Science* 223: 78-83.
- [Mai99] Maier, W. 1999. Kombinatorische Herausforderung und Chance für die Entwicklung neuer Katalysatoren und Materialien. *Angew. Chem.* 111: 1294-1296.
- [Mar04] Marie, B. 2004. Korrelation zwischen Präparationsbedingungen, -Verfahren und Eigenschaften von kombinatorischen hergestellten Piezomaterialien. Praktikumsbericht, Robert Bosch GmbH.
- [Mat02] Matsumoto, T., Inoue, S., Todoroki, S., Hondo, T., Araki, T., and Y. Watanabe. 2002. The Apparatus for Automatic Batch Melting in the Crucibles. *Applied Surface Science* 189: 234-240.
- [Meg05] Meguro, S., Ohnishi, T., Lippmaa, M. and H. Koinuma. 2005. Elements of Informatics for combinatorial Solid-state materials science. *Meas. Sci. Technol.* 16: 309-316.
- [Mer03] Meredith, J.C. 2003. A Current Perspective on High-Throughput Polymer Science. *Journal of Materials Science* 38: 4427-4437.
- [Mor05] Morgan, D., Ceder, G., and S. Curtarolo. 2005. High-throughput and Data Mining with ab initio Methods. *Meas. Sci. Technol.* 16: 296-301.
- [Nöt06] Nötzold, K. 2006. Optimierung und Erweiterung des kombinatorischen Suspensionsverfahrens für die Hochdurchsatzentwicklung von Piezokeramiken. Diplomarbeit, Robert Bosch GmbH.
- [Oma05] <http://www.manz-automation.com> (Produkt Flexi-Microdos). Stand 04/2006.
- [Ott97] Otto, M. 1997. *Chemometrie. Statistik und Computereinsatz in der Analytik.* Wiley-VCH. ISBN 3-527-28849-X.
- [Pot03] Potyrailo, R.A., and E. Amis. 2003. *High-throughput Analysis.* Kluwer Academic / Plenum Publishers N.Y. ISBN 0-306-47758-0.
- [Pot05a] Potyrailo, R.A., and R.J. Wroczynski. 2005. Spectroscopic and Imaging Approaches for Evaluation of Properties of one-Dimensional Arrays of Formulated Polymeric Materials Fabricated in a Combinatorial Microextruder System. *Review of Scientific Instruments* 76: 0620222: 1-8.
- [Pot05b] Potyrailo, R.A. and I. Takeuchi. 2005. Role of High-throughput characterization tools in combinatorial materials science. *Meas. Sci. Technol.* 16: 1-4.

- [Pot07] Potyrailo, R.A., and W.F. Maier. 2007. Combinatorial and High-Throughput Discovery and optimization of Catalysts and Materials. CRC Press ISBN 0-8493-3669-4.
- [Rei01] Reichenbach, H.M., and P.J. McGinn. 2001. Combinatorial Synthesis of Oxide Powders. *J. Mater. Res.* 16: 967-974.
- [Sch98] Schlögl, R. 1998. Kombinatorische Chemie in der Heterogenen Katalyse: ein Neuer Wissenschaftlicher Ansatz oder 'des Kaisers Neue Kleider'. *Angw. Chem.* 110: 2497-2470.
- [Spo05] Spotfire. 2005. Spotfire Decision Site v8.1. End User Training.
- [Sue06] Suehara, S., Konishi, T., Fujimoto, K., Takeda T. et al. and M. Watanabe. 2006. A Combinatorial Sample-Preparation Robot System Using the Volumetric-Weighting Methods. *Applied Surface Science* 252: 2456-2460.
- [Sym06] <http://www.symyx.com>. (Produkt: Autodose SA). Stand 04/2006.
- [Tak98] Takeuchi, I., Chang, H., Gao, C., Schultz, P.G., Xiang, X.-D., Sharma, R.P., Downes, M.J., and T. Venkatesan. 1998. Combinatorial synthesis and evaluation of epitaxial ferroelectric device libraries. *Applied Physics Letters* 73[7]: 894-896.
- [Tak05] Takeuchi, I., Lauterbach, J. and M.J. Fasolka. 2005. Review feature: Combinatorial materials synthesis. *Materials Today* 8 [18]: 18-26.
- [Tak06] Takeuchi, I., Lippmaa, M., and Y. Matsumoto. 2006. Combinatorial Experimentation and Materials Informatics. *MRS Bulletin* 31: 999-1003.
- [Yan02] Yanase, I., Ohtaki, T., and M. Watanabe. 2002. Combinatorial study for ceramics powder by X-ray diffraction. *Solid State Ionics* 154-155: 419-424.
- [Xia99] Xiang, X.-D. 1999. Combinatorial Materials synthesis and High-Throughput Screening: An integrated Materials Chip Approach to Mapping Phase diagrams and Discovery and Optimization of functional Materials. *Biotechnology and Bioengineering (combinatorial chemistry)* 61 [4]: 227-241.
- [Xia03] Xiang, X.-D., and I. Takeuchi. 2003. *Combinatorial Materials Synthesis*. Marcel Dekker, N.Y. ISBN 0-8247-4119-6.
- [Zha05] Zhang, W., Fasolka, M.J., Karim, A., and E.J. Amis. 2005. An Informatics infrastructure for combinatorial and high-throughput materials research built on open source code. *Meas. Sci. technol.* 16: 261-269.
- [Zin04] <http://zinsser-analytic.com> (Pipettiersystem Stand Apr. 2004).

## **B. Literaturverzeichnis : Piezokeramiken und keramische Prozesse**

- [Aus05] <http://www.speedmixer.de/geraete.html> (technische Datenblätter- Stand Dez. 2005).
- [Bau76] Bauer, A., Bühling, D., Gesemann, H.J., Helke, G., W. Schreckenbach. 1976. *Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig.

- [Cao93] Cao, W. and E.L. Cross. 1993. Theoretical model for the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution. *Phys. Rev. B.* 47[9]: 4827-4830.
- [Cro78] Croft, T.D., Reed, J. S. and R.L. Snyder. 1978. Microstratified Mixing of Ceramic Systems: Viscosity Dependence. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57[12]: 1111–1115.
- [Des99] Desplanches, H. and J-L. Chevalier. 1999. Mélange de milieux pâteux de rhéologie complexe: théorie. *Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés 4 J3860*: 1-20.
- [Eit02] Eitel, R.E., Randall, C.A., Shrout, T.R., Rehrig P.W., Hackenberger W. and S.F. Park. 2002. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on Bi(Me)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40: 5999-6002.
- [Eit03] Eitel, R.E. 2003. Novel piezoelectric ceramics: development of high temperature, high performance piezoelectrics on the basis of structure. PhD Thesis, Pennsylvania State University.
- [Gri03] Grida, I., J.R.G. Evans. 2003. Extrusion freeforming of ceramics through fine nozzles. *J. of the European Ceramic Soc.* 23: 629-635.
- [Hae99] Haertling, G.H. 1999. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [4]: 797-818.
- [Ham96] Hammer, M. 1996. Herstellung und Gefüge-Eigenschaftskorrelationen von PZT-Keramiken. Dissertation, Universität Karlsruhe, Institut für Keramik im Maschinenbau.
- [Hel99a] Helke, G. 1999. Piezoelektrische Keramiken – Physikalische Eigenschaften, Zusammensetzungen, Herstellprozess, Kenngrößen und praktische Anwendungen. I. *Keramische Zeitschrift* 51[12]: 1948-1952.
- [Hel99b] Helke, G., Seifert, S., and S.J. Cho. 1999. Phenomenological and Structural Properties of Piezoelectric Ceramics Based on xPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-(1-x)Sr(K<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> (PZT/SKN) Solid Solutions. *J. of the Euro. Ceramic Soc.* 19: 1265-1268.
- [Hel00] Helke, G., Schönecker, A., Obenaus, P., Keitel, U., Seffner, L., Scholewar, T. and U. Lange. 2000. Phase coexistence and properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-Sr(K<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> (PZT/SKN) solid solutions. *Applications of Ferroelectrics ISAF 2000 Proceedings of the 12<sup>th</sup> IEEE international Symposium* 1: 435-437.
- [Hof04] Hoffmann, M.J., and H. Kungl. 2004. High Strain Lead-Based Perovskite Ferroelectrics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8: 51-57.
- [IEE88] IEEE, American National Standards Institute. 1988. IEEE Standard on Piezoelectricity Std176-1987, N.Y.
- [Jaf71] Jaffe, B., Cook W. R., and H. Jaffe. 1971. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press Limited, N.Y.
- [Jia93] Jiang, Q.Y. and L.E. Cross. 1993. Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Material Science* 28: 4536-4543.
- [Jon83] Jonscher, A.K. 1983. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, London.
- [Kir04] Kirch, K. 2004. Entwicklung eines kalzinationsfreien Herstellungsprozesses piezokeramischer Materialien. Diplomarbeit, Robert Bosch GmbH.

- [Kon01] Kong, L.B. and J. Ma. 2001. PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. *Materials Letters* 51: 95-100.
- [Kro05] Kronberger, M., et al. 2005. Pumpe-Düse-Einspritzelemente mit Piezo-Aktor. *MTZ* 66: 354-358.
- [Kun05] Kungl, H. 2005. Dehnungsverhalten von morphotropem PZT. Dissertation, Universität Karlsruhe, Institut für Keramik im Maschinenbau.
- [Li03] Li, J-F., Takagi, K., Ono, M., Pan, W. and R. Watanabe. 2003. Fabrication and evaluation of porous Piezoelectric Ceramics and Porosity-Graded Piezoelectric Actuators. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [7]: 1094-1098.
- [Lup03] Lupascu, D.C. 2004. *Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [Lyn96] Lynch, C.S. 1996. The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT. *Acta mater.* 44: 4137-4148.
- [Mat04] Mattern, A., Oberacker, R., and M.J. Hoffmann. 2004. Multiphase Ceramics by Computer-Controlled Pressure Filtration. *J. of the European Ceramic Society* 24: 3219-3225.
- [Mix04] <http://www.sulzerchemtech.com> (technische Datenblätter Mixpac-systems, Stand Dez. 2005).
- [Mor04] Mortara, L., Navarro, A., Whatmore, R.W. and J.R. Alcock. 2004. Steps towards ceramic process scale-up: analysis of a laboratory process. *J. of the European Ceramic Society* 24: 1117-1120.
- [Mou03] Moulson, A.J., and J.M. Herbert. 2003. *Electroceramics - Materials, Properties, Applications*. Wiley and Sons Ltd, Chichester, England, 2nd edition.
- [Noh00] Noheda, B., Gonzalo, J.A., Guo, R., Park, S.-E., Cross, L.E., Cox, D.E., and G. Shirane. 2000. The monoclinic Phase in PZT: new light on Morphotropic Phase Boundaries. *Fundamental Physics of ferroelectrics*. AIP Conference Proceedings. 535: 304-313.
- [Oka72] Okazaki, K. and K. Nagata. 1972. Effects of density and Grain Size on the elastic and piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$  ceramics. *Concrete and cement Paste Glass and Ceramics* 4: 404- 412.
- [Per03] Pertsch, P. 2003. *Das Großsignalverhalten elektromechanischer Festkörperaktoren*. Dissertation. Technische Universität Illmenau. Fakultät für Maschinenbau.
- [Pop76] Popper, P., Bloor, I.K., Brett, R.D., Lloyd, D.E. 1976. Isostatic pressing with particular reference to tooling. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> CIMTEC International Meeting on modern ceramic technologies*, Rimini, Italy: 101-107.
- [Ran98] Randall, C.A., Kim, N., Kucera, J.-P., Cao, C., and T.R. Shroud, 1998. Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81: 677-688.
- [Ran05a] Randall, C. A., Yang, G., Dickey, E., Shroud, T.R. and al. 2005. *Proceeding IMAPS/ACerS CICMT-2005*.
- [Ran05b] Randall, C. A. 2005. persönliche Auskunft.

- [Ree95] Reed, J. S. 1995. Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed.
- [Res99] Reschke, S. and C. Bogdanow. 1999. Engineering ceramics: New Perspectives through Value-Added (multi-) Functionality. Key Engineering Materials Vols. 175-176: 1-10.
- [Rie71] Ries, H. 1971. The Importance of Mixing Technology for the Preparation of Ceramic Bodies *Interceram*, 3: 224-230.
- [Sch06] Schoenberg, S.E., Green, D.J. and G.L. Messing. 2006. Effect of Green Density on the Thermomechanical Properties of a Ceramic During Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [8]: 2448-2452.
- [See01] Seerden, K.A.M., Reis, N., Evans, J.R.G, Grant, P.S., Halloran, J.W., and B. Derby. 2001. Ink-jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 84[11]:2514-2520.
- [Set02] Setter, N. (Ed). 2002. Piezoelectric Materials in Devices. Published by N. Setter. Ceramics Laboratory EPFL Lausanne, Switzerland.
- [Sim01] Simon, L., Le Dren, S., Gonnard, P. 2001. PZT and PT screen-printed thick films. *J. of the European Ceramic Society* 21: 1441-1444.
- [Shr90] Shrout, T.R., Papet, P., Kim, S., and G.S. Lee. 1990. Conventionally prepared submicrometer Lead-Based Perovskite Powders by reactive Calcination. *J. Am. Soc.* 73[7]: 1862-1867.
- [Sol06] <http://www.solids.de> (Dosiertechnologie für Feststoffe). (Stand 04/2006).
- [Som84] Sommer, K. 1984. Beurteilung von Mischvorgängen und Mischern. *Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie*.35[7]: 562–568.
- [Swa90] Swartz, S.L. 1990. Topics in Electronic Ceramics. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 25[5]: 935-985.
- [Tan99] Tan, Q., Li, J., and D. Viehland. 1999. Role of lower valent substituent-oxygen vacancy complexes in polarization pinning in potassium-modified lead zirconate titanate. *Applied Physics Letters* 75 [3]: 418-420.
- [Uch93] Uchino, K. 1993. Ceramic Actuators: Principles and Applications. *MRS Bulletin* 18 [4]: 42-48.
- [Uch97] Uchino, K. 1997. Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Kluwer Academic Publishers.
- [Val67] Valentin, F. H. H. 1967. The Mixing of powders and pastes: some basic concepts *The Chemical Engineer*, 208 [5]: 99-104.
- [VDE02] VDE Verband der Elektrotechnik Informationstechnik e.V.. 2002. Piezoelektrische Eigenschaften von keramischen Werkstoffen und Komponenten. VDE0336. DIN EN50324-1.
- [Ver03] Verdier, C. 2003. fatigue Effects in Bulk Lead-Zirkonate-titanate. Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften.
- [Vie04] <http://www.dosieren.de> (Vieweg Dosier- und Mischtechnik, Wendelmischer / Mischanlagen, Stand Dez. 2005).

- [Wer86] Wersing, W., Lubitz, K., and J. Mohaupt. 1986. dielectric, elastic and piezoelectric properties of porous PZT ceramics. *Ferroelectrics* 68: 77-97.
- [Xu91] Xu, Y. 1991. *Ferroelectric Materials and their Applications*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- [Zor03] Zorzi, J.E., Perottoni, C.A., and J.A.H. Da Jornada. 2003. Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts. *Industrial Ceramics* 23 [1]: 47-49.

## C. Literaturverzeichnis : bleifreie Piezokeramiken

- [Bir05] Birol, H., Damjanovic, D., Setter, N. 2005. Preparation and Characterization of KNbO<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 88: 1754-1759.
- [Cas04] Castro, A., Jimenez, B., Hungria, T., Moure, A., Pardo, L. 2004. Sodium niobate ceramics prepared by mechanical activation assisted Methods. *J. of the Euro. Ceramic Soc.* 24: 941-945.
- [Cha06] Chang, Y., Yang, Z., Lingling, W., Liu, B. 2006. Effects of AETiO<sub>3</sub> additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics. *Materials Science and Engineering A* 437: 301-305.
- [Cha07] Chang, Y., Yang, Z., Wei, L. 2007. Microstructure, Density and Dielectric Properties of Lead-Free (K<sub>0,04</sub>Na<sub>0,52</sub>Li<sub>0,04</sub>)(Nb<sub>0,96-x</sub>Ta<sub>x</sub>Sb<sub>0,04</sub>)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [7]: 2211-2216.
- [Cha08] Chang, Y., Yang, Z., Xiong, L., Liu, Z., Wang, Z. 2008. Phase Structure, Microstructure, and Electrical Properties of Sb-modified (K,Na,Li)(Nb,Ta)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [7]: 2211-2216.
- [Cho06] Choy, S.H., Wang, X.X., Chong, C.P., and al. 2006. 0,90(Bi<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0,05(Bi<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0,05BaTiO<sub>3</sub> transducer for ultrasonic wirebonding applications. *Appl. Phys. A* 84: 313-316.
- [Chu03] Chu, S.Y., Water, W., Juang, Y., Liaw, J.T., Dai, S.B. 2003. Piezoelectric and Dielectric Characteristics of Lithium Potassium Niobate Ceramic System. *Ferroelectrics* 297: 11-17.
- [Dem02] Demartin Maeder M., Damjanovic, D., Kapitel 18: Leadfree Piezoelectric Materials in Setter, N. (Ed). 2002. *Piezoelectric Materials in Devices*. Published by N. Setter. Ceramics Laboratory EPFL Lausanne, Switzerland.
- [Den04] Denso Corporation. 2004. Patent EP1382588 A1. Piezoelectric ceramic composition and method of production of same, piezoelectric element and dielectric element.
- [Dkg08] DKG- DGM- Gemeinschaftsausschuss Hochleistungskeramik. 2008. *Strategieinitiative für die Keramikforschung in Deutschland bis 2025*. Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, ISI-B-57-08, 43S.
- [Du06] Du, H., Li, Z., Tang, F., and al. 2006. Preparation and piezoelectric properties of (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Materials Science and Engineering B* 131: 83-87.

- [Du07] Du, H., Tang, F., Luo, F. and al. 2007. Effect of poling condition on piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  leadfree piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering B* 137:175-179.
- [Elv09] [http://ec.europa.eu/environment/waste/elv\\_index.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/elv_index.htm).  
Directive 2000/53/EC 4th adaptation of Annex II (Stand 26.01. 2009).
- [Guo04a] Guo, Y., Kakimoto, K., and H. Ohsato. 2004. Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  Ceramics. *Applied Physics Letters* 85: 4121-4123.
- [Guo04b] Guo, Y., Kakimoto, K., and H. Ohsato. 2004. Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SrTiO}_3$ . *Solid State Communications* 129: 279-284.
- [Guo04c] Guo, Y., Kakimoto, K., and H. Ohsato. 2004. Structure and Electrical Properties of Lead-Free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$  Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 43: 6662-6666.
- [Hir06] Hiruma, Y., Nagata, H., Takenaka, T. 2006. Phase Transition Temperatures and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 45 [9b]:7409-7412.
- [Hol05] Hollenstein, E., Davis, M., Damjanovic, D., and N. Setter. 2005. Piezoelectric Properties of Li- and Ta- Modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  Ceramics. *Applied Physics Letters* 87: 182905.
- [Jae62] Jaeger, R.E. and L. Egerton. 1962. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates. *J. of the American Ceramic Society* 45: 209-213.
- [Jaf71] Jaffe, B., Cook W. R., and H. Jaffe. 1971. *Piezoelectric Ceramics*. Kapitel 5, 8, 9. Academic Press Limited, N.Y.
- [Jim04] Jimenez, B., Jimenez, R., Castro, A., L. Pardo. 2004. Compositional Evaluation of Structural Phase Transitions in Sodium Niobates. *J. of the European Ceram. Soc.* 24: 1521-1524.
- [Kak03] Kakimoto, K., Masuda, I., Ohsato, H. 2003. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{KNbO}_3$  Ceramics Containing Small Amounts of  $\text{LaFeO}_3$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* 42: 6102-6105.
- [Kak04] Kakimoto, K., Masuda, I., Ohsato, H. 2004. Solid-Solution Structure and Piezoelectric Property of  $\text{KNbO}_3$  Ceramics Doped with Small Amounts of Elements. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43: 6706-6710.
- [Kak05] Kakimoto, K., Akao, K., Ohsato, H. 2005. Raman Scattering Study of Piezoelectric  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  Ceramics. *Jpn. J. of Appl. Phys.* 44: 7064-7067.
- [Kim07] Kim, M.S., Jeong, S.J., and J.S. Song. 2007. Microstructures and Piezoelectric Properties in the  $\text{Li}_2\text{O}$ -Excess  $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3$  Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [10]: 3338-3340.
- [Kim06] Kimura, T. 2006. Application of Texture Engineering to Piezoelectric Ceramics – a Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 114 [1]: 15-25.
- [Kiz06] Kizaki, Y., Noguchi, Y. and M. Miyayama. 2006. Defect control for low leakage current in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  single crystals. *Applied Physics Letters* 89, 142910.

- [Kos04] Kosec, M., Bobnar, V., Hrovat, M., Bernard, J., Malic, B., and J. Holc. 2004. New Lead-Free Relaxors Based on the  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$  Solid Solution. *J. Mater. Res.* 19: 1849-1854.
- [Lam06] Lam, K.H., Wang, X.X., and H.L.W Chan. 2006. Lead-free piezoceramic cymbal actuator. *Sensors and Actuators A* 125:393-397.
- [Kus06] Kusumoto, K. <http://www.geocities.jp/kusumotokeiji/wadi2.htm> (Stand 2006, Presentation FMA-23 Kyoto, Jp, 2006).
- [Li07a] Li, E., Kakemoto, H., Wada, S., Tsurumi, T. 2007. Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of the  $(K,Na, Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$  Lead-Free Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 115 [4]: 250-253.
- [Li07b] Li, E., Kakemoto, H., Wada, S., Tsurumi, T. 2007. Influence of CuO on the structure and piezoelectric Properties of the alkaline Niobate-Based Lead-Free Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 [6]: 1787-1791.
- [Lin06] Lin, D., Xiao, D., Zhu, J. and P. Yu. 2006. Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free  $[Bi_{1-y}(Na_{1-x-y}Li_x)]_{0.5}Ba_yTiO_3$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 26: 3247-3251.
- [Lin07a] Lin, D., Kwok, K.W., and H.L.W Chan. 2007. Microstructure, phase transition, and electrical properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of applied Physics* 102, 034102.
- [Lin07b] Lin, D., Kwok, K.W., Tian, H., and H.L.W. Chan, 2007. Phase Transitions and Electrical Properties of  $(Na_{1-x}K_x)(Nb_{1-y}Sb_y)O_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics With a  $MnO_2$  Sintering Aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [5]: 1458-1462.
- [Mal05] Malic, B., Bernard, J., Holc, J., Jenko, D., and M. Kosec. 2005. Alkaline-Earth Doping in  $(K, Na)NbO_3$  based Piezoceramics. *J. of the Euro. Soc.* 25: 2707-2711.
- [Mat05] Matsubara, M. 2005. Processing and piezoelectric properties of lead-free  $(K,Na)NbO_3$ . Dissertation. Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University.
- [Min07] Ming, B-Q, Wang, J.F., Qi, P., Zang, G.Z. 2007. Piezoelectric properties of  $(Li,Sb,Ta)$  modified  $(Na,K)NbO_3$  lead-free ceramics. *Journal of applied Physics* 101, 054103.
- [Mot05] Motoo, K., Arai, F., and T. Fukuda. 2005. Touch Sensor for Micromanipulation with Pipette Using Lead-free  $(K,Na)(Nb,Ta)O_3$  Piezoelectric Ceramics. *Journal of Applied Physics* 98: 094505-1 - 094905-6.
- [Non03] Nonoyama, A. Patent US2003/0178605 A1. 2003. Piezoelectric ceramic composition, its production method, and piezoelectric device and dielectric device.
- [Poz02] Pozdnyakova, I., and A. Navrotsky. 2002. Thermodynamic and Structural Properties of Sodium Lithium Niobate Solid Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [2]: 379-384.
- [Pri05] Priya, S., Ando, A., and K. Uchino. 2005. Nonlead Perovskite Piezoelectric Materials. *Ceramic Trans. - Development in Dielectric Materials and Electronic Devices*: 223-233.
- [Rez01] Reznitchenko, L.A., Turik, AV., Kuznetsova, EM., and VP. Sakhnenko. 2001. Piezoelectricity in  $NaNbO_3$  Ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* 13: 3875-3881.

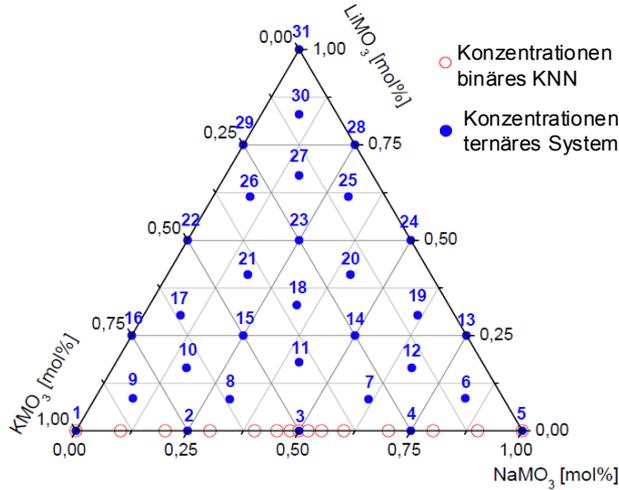
- [Röd09] Rödel, J., Jo, W., Seifert, K.T.P., Anton, E.M., Granzow, T. 2009. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 [6]: 1153-1177.
- [Roh09] [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final\\_reportI\\_rohs1\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/final_reportI_rohs1_en.pdf)  
Directive 2002/95/EC Final Report (Stand 23.03.2009).
- [Sai04] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T., Nakamura, M. 2004. Lead-Free Piezoceramics. *Nature* 432: 84-87.
- [Sai06] Saito, Y., Takao, H. 2006. High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the (K,Na)NbO<sub>3</sub>-LiTaO<sub>3</sub> Solid Solution System. *Ferroelectrics* [338]: 17-32.
- [Shi53] Shirane, G., Danner, H., Pavlovic, A., Pepinsky, R. 1953. Phase Transitions in Ferroelectric KNbO<sub>3</sub>. *Physical Review* 93 [4]: 672-673.
- [Shi54] Shirane, G., Newnham, R., Pepinsky, R. 1954. Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO<sub>3</sub> and (Na,K)NbO<sub>3</sub>. *Physical Review*. 96 [3]: 581-588.
- [Shr07] Shrout, T.R., Zhang, S.J. 2007. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *Journal of Electroceramics* 19 [1]: 113-126.
- [Tak05] Takenaka, T., and H. Nagata. 2005. Current Status and Prospects of Lead-free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 25: 2693-2700.
- [Wan04] Wang, R., Xie, R., Sekiya, T. Shimojo, Y. 2004. Fabrication and Characterization of Potassium-Sodium Niobate Piezoelectric Ceramics by Spark-Plasma-Sintering Method. *Materials Research Bulletin* 39: 1709-1715.
- [Wan05] Wang, X.X., Or, S.W., Tang, X.G., Chan, H.L.W., Choy, P.K., and P.C.K. Liu. 2005. TiO<sub>2</sub>- nonstoichiometry dependence on Piezoelectric Properties and Depolarization Temperature of (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *Solid State Communications* 134: 659-663.
- [Wan06] Wang, Y., Li, Y.-X. Yi, Z.-G., Wang, D. 2006. Relaxor Behaviour and ferroelectric Properties of (Li<sub>0.12</sub>Na<sub>0.88</sub>)(Nb<sub>0.9-x</sub>Ta<sub>0.1</sub>Sb<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *Chin. Phys. Lett.* 23 [8]: 2232-2235.
- [Wol05] Wolny, W.W. 2005. Application Driven Industrial Development of Piezoceramics. *Journal of the Ceramic Society* 25: 1971-1976.
- [Wu08] Wu, J., Xiao, D., Wang, Y., Wu, L., Jiang, Y., Zhu, J. 2008. K/Na Ratio Dependence of the Electrical Properties of [(K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)<sub>0.95</sub>Li<sub>0.05</sub>](Nb<sub>0.95</sub>Ta<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [7] : 2385-2387.
- [Yao06] Yao, J., Hong, J., Lee, H., Jeong, Y., Lee, B., Song, H., Kwon, J. 2006. Piezoelectric and dielectric properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added Bi(Na,K)TiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ceramics for pressure sensor application. *Sensors and Actuators A* 126: 41-47.
- [Yos06] Yoshida, T., Hiruna, Y., Aoyagi, R., Nagat, H., Takenaka, T. 2006. Processing and Electrical Properties of KNbO<sub>3</sub> ferroelectric Dense Ceramics added with Small Amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>. *Key Engineering Materials* [301]: 19:22.
- [Zan06] Zang, G.Z., Wang, J.F., Chen, Zhang, S. Shrout, T.R. 2006. Perovskite (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>(LiSb)<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> leadfree piezoceramics. *Applied Physics Letters* 88, 212908.
- [Zha06] Zhang, S. Xia, R., Shrout, T.R., Zang, G., Wang, J. 2006. Piezoelectric properties in perovskite 0,948(K<sub>0.5</sub>N<sub>a0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-0,052 LiSbO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Journal of Applied Physics* 100, 104108.

- [Zha07a] Zhang, S. Xia, R., Shrout, T.R., Zang, G., Wang, J. 2007. Characterization of lead free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$  piezoceramic. Solid State Communications 141: 675-679.
- [Zha07b] Zhang, S. Xia, R., Shrout, T.R. 2007. Modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  based lead-free piezoelectrics with broad temperature usage range. Applied Physics Letters 91, 132913.
- [Zuo06] Zuo, R., Rödel, J. 2006. Sintering and Electrical Properties of Lead-Free  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ . J. Am. Ceram. Soc. 89 [6] : 2010-2015.

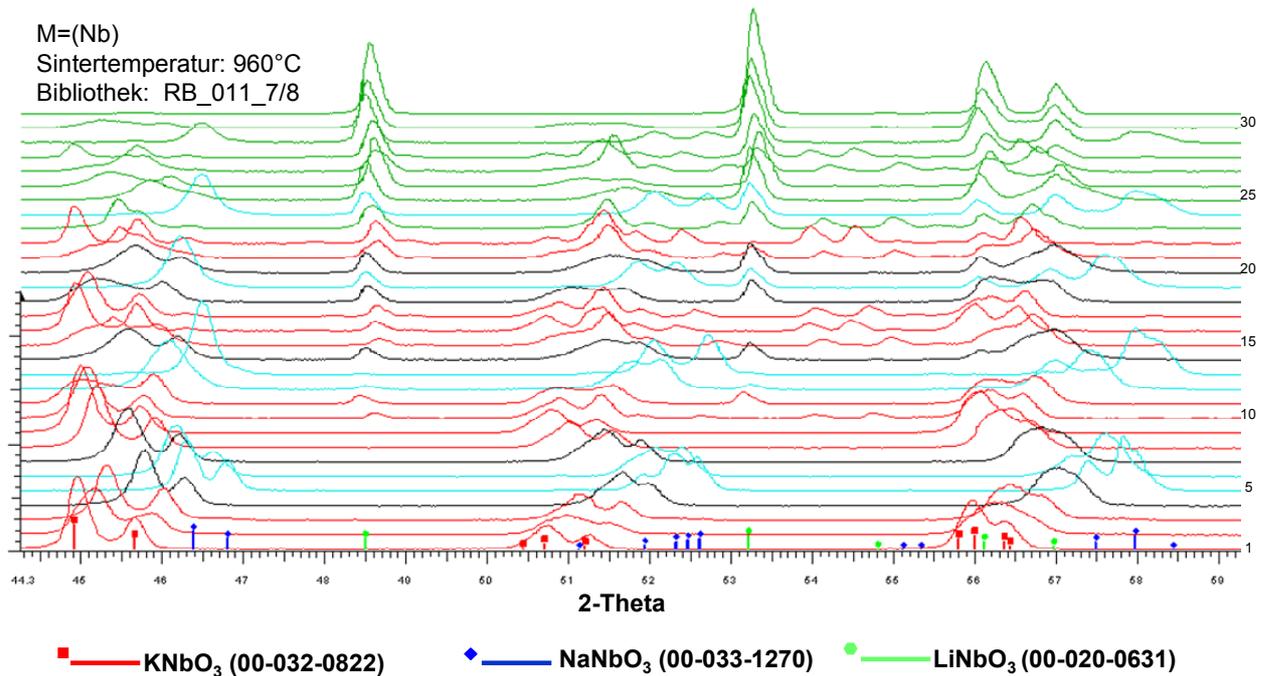
## Anhang A: verwendete Rohstoffe und Randsysteme

Rohstoffe	Referenz	Zulieferant / Hersteller	Informationen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KP828	Sumitomo	d <sub>50</sub> ~0,63µm, BET~4,0m <sup>2</sup> /g
BaTiO <sub>3</sub>	KP855	PI Ceramic	>99,9Ma%. d <sub>50</sub> ~1,1µm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KP893	Merck	>99,0Ma%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KP843	Merck	>99,0Ma%
KNbO <sub>3</sub>	KP503 KP924	H.C. Starck	>99,0Ma%. d <sub>50</sub> ~0,9µm, BET~4,8m <sup>2</sup> /g Hauptanteil KNbO <sub>3</sub> sehr kleiner Anteil an K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
KTaO <sub>3</sub>	BF22	Diese Arbeit	Kalzination 750°C, 5h. Phasenrein.
KSbO <sub>3</sub>	BF25	Diese Arbeit	Kalzination 625°C, 5h Hauptanteil KSbO <sub>3</sub> . Kleiner Anteil an K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O.
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KP903	Merck	>99,9Ma%
LiNbO <sub>3</sub>	BF30-BF39- BF53	Diese Arbeit	Kalzination 750°C, 5h LiNbO <sub>3</sub> als Hauptanteil. Sehr kleiner Anteil an Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>
LiTaO <sub>3</sub>	BF20	Diese Arbeit	Kalzination 750°C, 5h Phasenrein. Schwache Reflexe bei ca. 24,5°, 36,9°, 44,9°, die keiner Phase zuzuordnen sind.
LiSbO <sub>3</sub>	-	Diese Arbeit	Mischung aus (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Es war nicht möglich, phasenrein das Material zu synthetisieren.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KP891	Merck	>99,9Ma%
NaNbO <sub>3</sub>	BF19	Diese Arbeit	Kalzination 750°C, 5h Hauptanteil NaNbO <sub>3</sub> . Nebenphase: Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
NaNbO <sub>3</sub>	KP840	H.C. Starck	Hauptanteil NaNbO <sub>3</sub> sehr kleiner Anteil an Na <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
NaTaO <sub>3</sub>	BF21	Diese Arbeit	Kalzination 750°C, 5h Phasenrein. Schwache Reflexe bei 38,3° und 43,4°, die keine Phase
NaSbO <sub>3</sub>	BF24	Diese Arbeit	Kalzination 625°C, 5h Hauptanteil NaSbO <sub>3</sub> . Nebenphase: Na <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KP509 KP931	H.C. Starck	> 99,9Ma% d <sub>50</sub> =0,49 µm bis 0,56µm, BET~7m <sup>2</sup> /g
PbO	KP794	Liebau	d <sub>50</sub> =6,6µm, BET~0,8m <sup>2</sup> /g
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	KP1031	Merck	>99,9Ma%
SrCO <sub>3</sub>	KP505	Tropag	>99,0Ma%
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KP1021	Alfa Aesar	>99,9Ma%
TiO <sub>2</sub>	KP793	Kronos	d <sub>50</sub> =0,23 µm, BET~11m <sup>2</sup> /g
ZrO <sub>2</sub>	KP722	SEPR	>99,0Ma% d <sub>50</sub> =0,9µm, BET~4,3m <sup>2</sup> /g
ZrO <sub>2</sub>	KP854	Unitec	d <sub>50</sub> ~0,36µm, BET~5,9m <sup>2</sup> /g

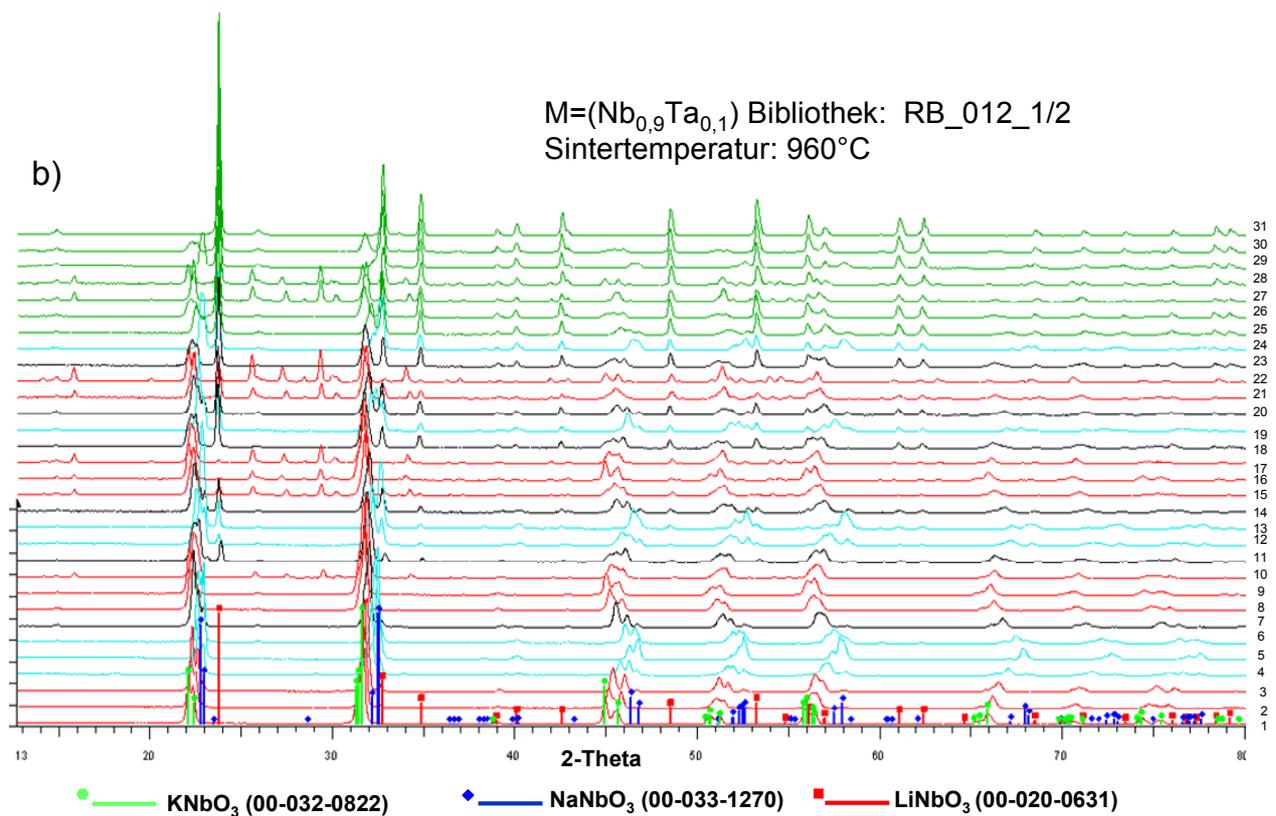
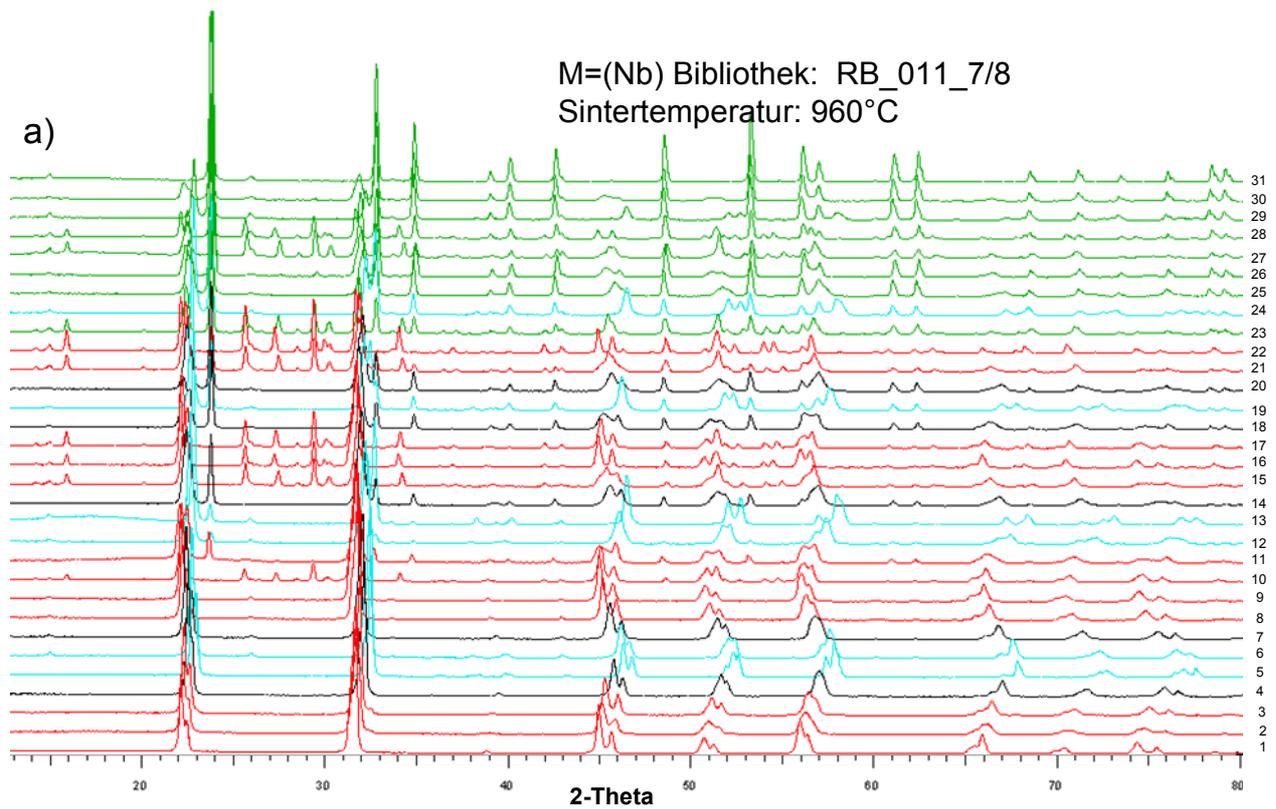
## Anhang B: Ergebnisse zu Röntgenuntersuchungen



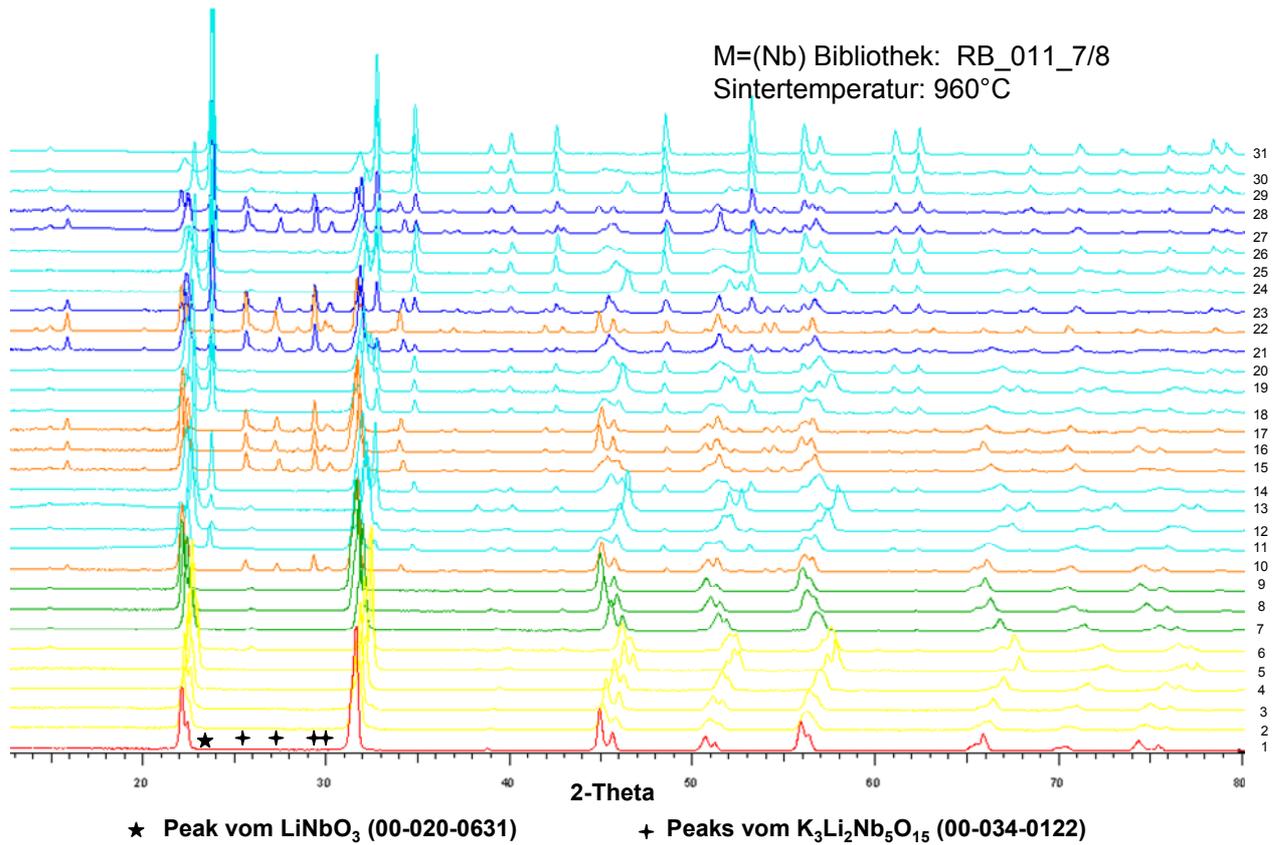
**Abb. B.1:** Ternäres Konzentrationsdiagramm mit Nummerierung der Zusammensetzungen für die Zuordnung der Röntgendiffraktogramme. M entspricht (Nb) und  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$ .



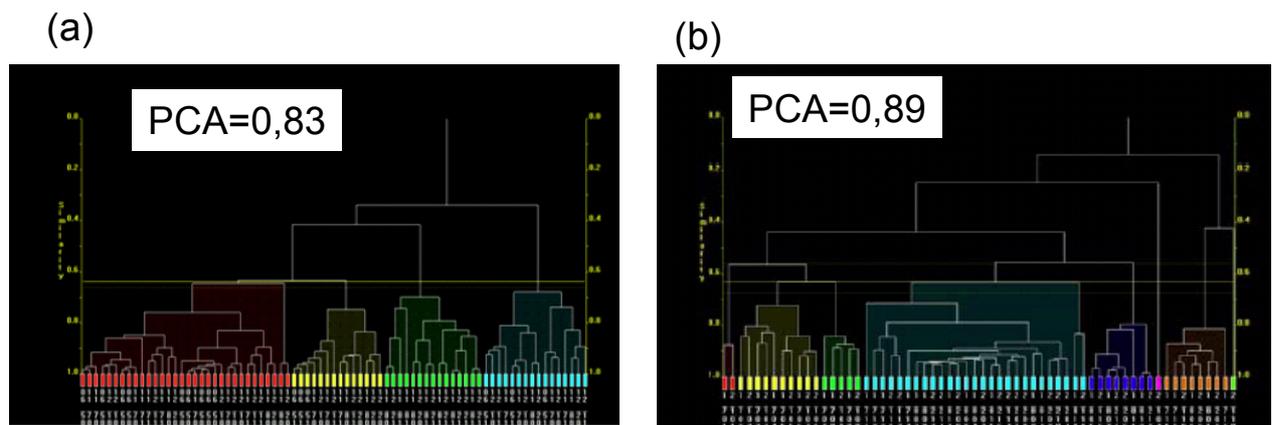
**Abb. B.2:** Röntgendiffraktogramme der untersuchten Zusammensetzungen im ternären System  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  im Bereich  $44^\circ < 2-\theta < 60^\circ$ . Eingabe der Perowskit-Peaks für die Randverbindungen. Die Farben der Diffraktogramme entsprechen der Cluster-Zuordnung durch Auswertung mit Polysnap über das gesamte Profil  $5^\circ < 2-\theta < 82^\circ$ .



**Abb. B.3:** Röntgendiffraktogramme der bei 960°C gesinterten Zusammensetzungen von  $\text{KMO}_3$ - $\text{NaMO}_3$ - $\text{LiMO}_3$  ternären Systemen mit  $M = (\text{Nb})$  und  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$  im Bereich  $13^\circ < 2-\theta < 80^\circ$ . Die Farben der Diffraktogramme entsprechen der Cluster-Zuordnung durch Auswertung mit der Software Polysnap über das gesamte Profil  $44^\circ < 2-\theta < 60^\circ$ . Keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Ternären Systemen.



**Abb. B.4:** Darstellung der Cluster-Verteilung durch Auswertung mit Polysnap im 2-Theta-Bereich  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  für 31 Zusammensetzungen im Ternärsystem  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ . Die Zuordnung der Diffraktogramme in den 6 Clusters ist farbig abgebildet. Im Bereich  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  liegen für bestimmte Zusammensetzungen Peaks von Fremdphasen  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .



**Abb. B.5:** Dendrogramme für die Ergebnisse des Clustering über das gesamte Profil (a) und für den Bereich  $23^\circ < 2-\theta < 31^\circ$  für 74 Zusammensetzungen im Ternärsystem  $\text{KMO}_3$ - $\text{NaMO}_3$ - $\text{LiMO}_3$  mit  $M = (\text{Nb})$  und  $(\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})$ . Farben entsprechen die der Clusteraufteilung.